
UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CENTRO DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS FÍSICAS Y AMBIENTALES



PROCESOS DE MOJADO Y DEMOJADO EN SUPERFICIES SÓLIDAS PLANAS: GOTAS Y FILAMENTOS

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN FÍSICA DEL:

LIC. PABLO D. RAVAZZOLI

DIRECTOR: DR. JAVIER A. DIEZ

CO-DIRECTOR: DR. ALEJANDRO G. GONZÁLEZ

IFAS – CIFICEN
TANDIL – BS. AS. – ARGENTINA
DICIEMBRE DE 2018

*Dedicado a
mi familia*

Agradecimientos

A lo largo de la vida nos encontramos continuamente con etapas que se abren y que se cierran, y hoy me toca estar terminando una muy gratificante. Esta tesis representa lo académicamente logrado en los últimos 5 años de trabajo. Digo académicamente porque, sin lugar a dudas, lo aprendido en el transcurso del doctorado ha sido mucho más. Durante todo este tiempo ha habido personas que me han sabido acompañar y sin las cuales hubiese sido mucho más difícil llegar al día de hoy. Seguramente me olvide de alguien, aunque trataré que no suceda al dedicarles estas breves líneas.

En primer lugar quiero agradecer a mis directores, el Dr. Javier A. Diez y el Dr. Alejandro G. González, quienes han sabido potenciar mis virtudes y minimizar mis defectos con el único fin de permitirme crecer en mi profesión. También a Ingrith, mi compañera colombiana con quien compartimos las vicisitudes de los becarios, horas de laboratorio y con quien he construido una muy grata relación. Entre los cuatro hemos formado un grupo de trabajo donde surgen y se debaten ideas, que sin ninguna duda han contribuido a enriquecer esta tesis.

Obviamente agradezco a mi familia, mis viejos Mabel y Eduardo que han dedicado su vida a la educación, que siempre me instaron a que estudiara lo que me guste y que hoy anhelan que pueda trabajar de ello. A mis hermanas y las familias hermosas que han formado. Por un lado Ale, con Yamil, Zahira, David, Lucas y Fede, con quienes pude compartir muchas cosas estos años y por otro a Sole con Mati y ahora Vincenzo, con quien siempre nos comprendimos mutuamente, a pesar de nuestras muy diferentes carreras profesionales.

Si hablo de mi familia no puedo dejar de mencionar a Norma y Ruben, mis abuelos que hace 65 años que están juntos, que a pesar de no haber hecho secundario mantienen mentes inquietas y que se sienten orgullosos ante cada paso que dan sus hijos o nietos. Un recuerdo especial para mi abuela Teresita, que si bien ya hace tiempo que no está físicamente, siempre la recuerdo.

Quiero también agradecer a Jor, mi compañera en estos últimos tres años que ha sabido entender mi forma de ser y que me ha ayudado en la toma de decisiones. Sobre todo en este último tiempo donde reina la incertidumbre de lo que puede pasar en el futuro.

Un párrafo para los amigos, primero Adrián y el Bona, con quienes ya me unen 20 años de amistad y no tengo más que agradecerles. A Frida, Lucas y Juani, que me hacen ver el mundo de distintos puntos de vista y no me quiero olvidar de los que están todos los días, Nacho, Torta, Tetor, Nahu, Chizo, Juano y Santino. Con ellos solucionamos los problemas del mundo durante las charlas de los almuerzos y nos debatimos a duelos increíbles de pingpong. Sin ellos los días serían mucho más largos, compartimos el placer de la rutina.

Para terminar agradecerle al sistema educativo argentino, del cual me siento muy orgulloso y del cual defiendo sus pilares fundamentales de una educación pública, gratuita y de calidad. Específicamente a la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional del Centro y su cuerpo docente por lo realizado en estos últimos años dándome la posibilidad de licenciarme y ahora de doctorarme. También al IFAS-CIFICEN, el lugar físico donde he desarrollado esta tesis y a sus miembros, de los cuales ya soy y seguiré siendo uno más. Finalmente agradecer el apoyo del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), sin cuya beca me hubiese resultado imposible realizar esta tesis.

Sin más,

¡Muchas Gracias!

Resumen

En la presente tesis desarrollamos una descripción detallada de la interacción líquido-sólido en problemas de recubrimiento de superficies sólidas planas por la aplicación de películas líquidas delgadas. Para ello utilizamos como prototipo aceites de silicona (polidimetilsiloxanos-PDMS) sobre sustratos de vidrio tratados convenientemente para lograr mojabilidad parcial. Específicamente, describimos la relación entre el ángulo de contacto y el desplazamiento de la línea de contacto a través de ciclos de histéresis estáticos que, a nuestro entender, no han sido reportados en la literatura con suficiente grado de detalle. Esto nos permite definir la existencia de dos pares de ángulos característicos para definir el rango de histéresis estática.

Asimismo, estudiamos también la relación entre el ángulo de contacto y la velocidad de la línea de contacto, es decir, la interacción sólido-líquido durante la dinámica de mojado o demojado. Para ello interpretamos nuestros resultados experimentales a través de un modelo físico que combina los efectos hidrodinámicos y los cinético-moleculares. De esta manera, obtenemos una relación constitutiva para nuestro sistema sólido-líquido, la cual gobierna el movimiento de la línea de contacto sobre el sustrato. Cabe destacar que esta ley incluye tanto los procesos de mojado como de demojado, a diferencia de lo reportado usualmente en la bibliografía donde cada proceso se considera por separado.

A partir del conocimiento detallado del sistema utilizado se procede a estudiar diferentes configuraciones geométricas de las películas líquidas. En particular, nos enfocamos en gotas con superficie de apoyo no circular, y en filamentos líquidos que se retraen

axialmente y se fragmentan en gotas. En el caso de las gotas, estudiamos todos los aspectos geométricos de su forma mediante métodos experimentales, analíticos y numéricos, encontrándose muy buen acuerdo entre los modelos teóricos y/o numéricos con las mediciones de laboratorio. Respecto a los filamentos, estudiamos la dinámica de retracción axial involucrada que conduce a su fragmentación consecutiva en un arreglo lineal de gotas. Esta dinámica es descrita mediante un modelo simple que tiene en cuenta los efectos de histéresis dinámica. Este modelo es validado mediante la comparación de sus predicciones con los resultados experimentales.

Estructura y resumen de contenidos

A continuación presentamos la estructura básica de esta Tesis a modo de guía para el lector. En primer lugar, se presenta una lista de los principales símbolos utilizados a lo largo del trabajo. Aunque generalmente resulta sencillo comprender, con ayuda del contexto, el significado de cada uno, esta lista permite consultarlos de manera rápida y eficiente a fin de agilizar la lectura.

En el Capítulo 1 introducimos la importancia que tiene el conocimiento de las interacciones líquido–sustrato tanto en procesos naturales como industriales. Luego, presentamos los conceptos fundamentales para la comprensión de los aspectos físicos tratados en el resto de la Tesis, tales como mojabilidad e histéresis del ángulo de contacto. Al final de este capítulo se describen las configuraciones líquidas utilizadas, esto es, filamentos y gotas de base no circular.

En el Capítulo 2 mostramos las capacidades experimentales empleadas para la caracterización del líquido, a través de sus propiedades físicas básicas (densidad, viscosidad y tensión superficial), y del sustrato, a través del conocimiento de su topografía a escala micrométrica. Además, describimos la metodología desarrollada para construir los filamentos líquidos, y especificamos y comparamos las diferentes técnicas utilizadas para la medición del ángulo de contacto.

En el Capítulo 3 estudiamos de manera detallada la interacción entre el líquido y el sustrato. Particularmente, caracterizamos al sistema a través de la histéresis estática del

ángulo de contacto mediante dos métodos diferentes, a saber, por variación de volumen de la gota sobre un plano horizontal y por inclinación del sustrato a volumen constante. Además, presentamos el comportamiento dinámico de nuestro sistema y lo interpretamos a través de un modelo de mojabilidad combinando los efectos hidrodinámicos y cinético-moleculares.

En el Capítulo 4 nos centramos en las gotas estáticas de base no circular. Analizamos tanto gotas provenientes de la ruptura de filamentos líquidos horizontales, como aquéllas que se deforman debido a la inclinación del sustrato que las sostiene. Para ambos casos, además de describir experimentalmente la forma de las gotas, hallamos soluciones analíticas y numéricas que se comparan muy bien con las mediciones de laboratorio.

En el Capítulo 5 describimos el demojado axial que se produce en la retracción del frente de un filamento líquido. Para el caso horizontal, los resultados experimentales se comparan en muy buen acuerdo con nuestro modelo simple, como así también con soluciones numéricas que tienen en cuenta los efectos de histéresis dinámica del ángulo de contacto. Finalmente, presentamos cómo afecta la inclinación del sustrato en la dinámica de retracción.

En el Capítulo 6 finalizamos el trabajo estableciendo las principales conclusiones a las que hemos podido arribar durante el mismo, incorporando además algunas posibles líneas de investigación que darían continuidad a lo ya realizado.

Índice general

Agradecimientos	III
Resumen	V
Estructura y resumen de contenidos	VII
Lista de símbolos	XIII
1. Introducción	1
1.1. Mojabilidad	3
1.1.1. Medición de la histéresis	7
1.1.2. Modelos de mojabilidad	9
1.1.2.1. Modelo hidrodinámico de Cox-Voinov (CV)	9
1.1.2.2. Modelo cinético molecular	11
1.2. Filamentos líquidos	14
1.3. Gotas de base no circular	17
2. Metodología Experimental	21
2.1. Caracterización del líquido	21
2.1.1. Densidad	23
2.1.2. Tensión Superficial del PDMS	23
2.1.3. Viscosidad del PDMS: Su reología	26
2.1.3.1. Comportamiento térmico de la viscosidad del PDMS	28
2.2. Características del sustrato	30
2.3. Formación y captura de filamentos	32

2.4.	Medición de ángulos de contacto	35
2.4.1.	Método refractivo	35
2.4.2.	Método de sombras: Goniómetro	38
2.4.3.	Comparación entre el método refractivo y el de sombras	40
3.	Interacción líquido-sustrato	43
3.1.	Histéresis estática del ángulo de contacto	44
3.1.1.	Método de variación del volumen	44
3.1.2.	Método de inclinación del sustrato	47
3.2.	Histéresis dinámica del ángulo de contacto	52
3.2.0.1.	Modelo de mojabilidad combinado	56
4.	Gotas no circulares	59
4.1.	Gotas sobre sustratos horizontales	59
4.1.1.	Soluciones analíticas: Formalismo	61
4.1.2.	Soluciones analíticas: Coordenadas cartesianas	63
4.1.3.	Soluciones analíticas: Coordenadas polares	68
4.1.4.	Soluciones numéricas	72
4.1.4.1.	Solución de equilibrio	72
4.1.4.2.	Gota de un filamento	74
4.2.	Gotas sobre sustratos inclinados	79
4.2.1.	Rama 1	80
4.2.2.	Ramas 2, 3 y 4	82
4.2.3.	Forma de las gotas	86
4.2.3.1.	Solución analítica	87
4.2.3.2.	Soluciones numéricas	91
4.2.3.3.	Distribución del ángulo de contacto	93
4.3.	Consideraciones generales	97

5. Dinámica de retracción	99
5.1. Demojado axial: Modelo de barrido	102
5.2. Soluciones numéricas: Retracción de filamentos	110
5.3. Filamentos en planos inclinados	116
6. Conclusiones	121
Bibliografía	129

Lista de símbolos

Letras latinas

a	—	Distancia capilar.
A_m	—	Constantes.
A_f	—	Área transvesal del filamento.
\mathcal{A}	—	Área longitudinal de la gota.
B_m	—	Constantes.
Bo	—	Número de Bond.
c_i	—	Constantes.
C_i	—	Constantes.
\mathcal{C}	—	Coefficiente térmico.
Ca	—	Número capilar.
d_i	—	Distancias.
D	—	Distancia sustrato–pantalla.
e_i	—	Espesores.
e_V	—	Error relativo del volumen.
g	—	Aceleración gravitatoria.
\hbar	—	Constante de Plank reducida.
h	—	Altura (Espesor del fluido).
h_{max}	—	Altura máxima.
h_c	—	Altura máxima de la cabeza del filamento.

h_0	—	Altura inicial del filamento.
h_{trunc}	—	Solución aproximada para h obtenida al truncar la serie.
h_1	—	Solución de altura para la ecuación homogénea.
ℓ	—	Longitud microscópica de deslizamiento.
ℓ_a	—	Longitud de mojado en el anillo de Du Noüy.
f	—	Distancia focal.
F	—	Función para la superficie libre de la gota.
F_W	—	Fuerza de mojado.
F_{max}	—	Fuerza máxima.
G	—	Cociente $x_{f,max}/w$.
I_m	—	Funciones modificadas de Bessel.
k	—	Constante de Boltzman.
K	—	Factor asociado a la fuerza de retención.
\mathcal{K}	—	Curvatura.
K_m	—	Funciones de Newmann.
L	—	Escala de longitud macroscópica.
La	—	Número de Laplace
L_f	—	Longitud del filamento.
L_0	—	Longitud del casquete cilíndrico.
m	—	Número entero.
N	—	Densidad superficial de sitios de adsorción.
n	—	Índice de refracción.
\mathbf{n}	—	Versor normal.
n_z	—	Proyección del versor normal sobre el eje z .
\mathcal{N}	—	Número de Avogadro.
p	—	Presión.
p_0	—	Presión exterior a la gota.
p_{cap}	—	Presión capilar.

P	—	Presión adimensional.
q_x	—	Parámetro numérico.
q_y	—	Parámetro numérico.
Q	—	Caudal.
r	—	Coordenada radial.
Re	—	Número de Reynolds.
R	—	Solución en coordenadas polares por separación de variables (r).
R_s	—	Radio de curvatura.
R_c	—	Radio del contorno.
S	—	Parámetro de derrame.
t	—	Tiempo.
T	—	Temperatura.
U	—	Velocidad horizontal del casquete elipsoidal.
u	—	Velocidad en la coordenada x dentro del filamento.
\vec{v}	—	Velocidad.
v	—	Velocidad en la coordenada y dentro del filamento.
$v_{x,y}$	—	Velocidad sobre el sustrato.
v_{lc}	—	Velocidad de la línea de contacto.
v_0	—	Velocidad microscópica de equilibrio de la línea de contacto.
v_s	—	Velocidad de extracción.
v_{max}	—	Velocidad máxima.
v_f	—	Velocidad del extremo del filamento.
V	—	Volumen.
V_0	—	Volumen inicial.
V_{max}	—	Volumen máximo.
V_{min}	—	Volumen mínimo.
$\langle V \rangle$	—	Volumen promedio.
w	—	Ancho del filamento.

w_x	—	Ancho en el eje x .
w_y	—	Ancho en el eje y .
w_{cab}	—	Ancho máximo en el eje y de la cabeza del filamento.
w_{cue}	—	Ancho mínimo en el eje y del cuello del filamento.
\wp	—	Trabajo por unidad de desplazamiento y longitud.
x_d	—	Posición extremo derecho.
x_i	—	Posición extremo izquierdo.
x_c	—	Coordenada x de un punto de la línea de contacto.
x_C	—	Coordenada x del centro del elipsoide.
x_f	—	Posición del extremo del filamento.
x_0	—	Mitad de la longitud del casquete elipsoidal en el eje x sobre el sustrato
x_1	—	Coordenada x específica de un punto de la línea de contacto del filamento
X	—	Solución en coordenadas cartesianas por separación de variables (x).
$x_{h_{max}}$	—	Posición de máxima altura.
$x_{f,max}$	—	Desplazamiento máximo del extremo del filamento.
x_{w_y}	—	Posición del ancho máximo sobre el eje x .
y_c	—	Coordenada y de un punto de la línea de contacto.
y_C	—	Coordenada y del centro del elipsoide.
y_1	—	Coordenada y específica de un punto de la línea de contacto del filamento
y_0	—	Mitad de la longitud del casquete elipsoidal en el eje y sobre el sustrato
Y	—	Solución en coordenadas cartesianas por separación de variables (y).
z_0	—	Distancia del centro del elipsoide al sustrato.
z_C	—	Coordenada z del centro del elipsoide.

Letras griegas

α	—	Ángulo de inclinación del sustrato.
α_{crit}	—	Ángulo de inclinación crítico.

α_{cono}	—	Ángulo de apertura del cono envolvente.
β	—	Ángulo de deflexión método refractivo.
γ	—	Tensión superficial.
γ_{SG}	—	Tensión superficial sólido–gas.
γ_{LG}	—	Tensión superficial líquido–gas.
γ_{SL}	—	Tensión superficial sólido–líquido.
Γ	—	Combinación adimensional de parámetros microscópicos.
Γ_α	—	Curva cerrada que representa la línea de contacto.
δ	—	Parámetro numérico.
δ_θ	—	Semi–diferencia entre θ_i y θ_d .
$\Delta\alpha$	—	Variación del ángulo de inclinación.
ΔG^*	—	Energía molar libre de activación.
ΔV	—	Variación de volumen.
Δx	—	Desplazamiento de la línea de contacto.
Δx_d	—	Desplazamiento de la línea de contacto (extremo derecho).
Δx_i	—	Desplazamiento de la línea de contacto (extremo izquierdo).
Δt	—	Paso temporal.
ϵ	—	Coefficiente de aproximación de lubricación.
$\dot{\mathcal{E}}$	—	Tasa de deformación.
$\dot{\mathcal{E}}_{max}$	—	Tasa de deformación máxima.
ε	—	Ángulo de deflexión método refractivo.
ζ	—	Ángulo de deflexión método refractivo.
ζ'	—	Ángulo de deflexión método refractivo.
θ	—	Ángulo de contacto estático.
θ_0	—	Ángulo de contacto estático intermedio de equilibrio.
θ_0^*	—	Ángulo de contacto estático intermedio de equilibrio alternativo.
θ_d	—	Ángulo de contacto estático de equilibrio (extremo derecho).
θ_i	—	Ángulo de contacto estático de equilibrio (extremo izquierdo).

θ_m	—	Ángulo de contacto estático microscópico de equilibrio.
θ_{max}	—	Ángulo de contacto estático máximo.
θ_{min}	—	Ángulo de contacto estático mínimo.
θ_h	—	Semisuma de θ_i y θ_d .
θ_x	—	Ángulo de contacto estático sobre el eje x .
θ_y	—	Ángulo de contacto estático sobre el eje y .
θ_Y	—	Ángulo de contacto de Young.
θ_a	—	Ángulo de contacto de avance.
θ_r	—	Ángulo de contacto de retroceso.
ϑ	—	Ángulo de contacto dinámico.
ϑ_x	—	Ángulo de contacto dinámico sobre el eje x .
$\vartheta_{x,i}$	—	Ángulo de contacto dinámico inicial sobre el eje x .
ϑ_m	—	Ángulo de contacto dinámico microscópico.
κ	—	Frecuencia de los desplazamientos moleculares en equilibrio.
κ^+	—	Frecuencia de los desplazamientos moleculares hacia adelante.
κ^-	—	Frecuencia de los desplazamientos moleculares hacia atrás.
κ_n	—	Frecuencia neta de desplazamientos moleculares.
λ	—	Longitud del desplazamiento molecular.
μ	—	Viscosidad dinámica.
μ_0	—	Viscosidad dinámica newtoniana.
ν	—	Viscosidad cinemática.
ρ	—	Densidad.
$\Sigma_{\hat{\tau}}$	—	Esfuerzo tangencial.
$\Sigma_{\hat{n}}$	—	Esfuerzo normal.
$\hat{\tau}$	—	Versor tangencial a la superficie libre.
ϕ	—	Relación entre los semiejes del elipsoide.
Φ	—	Solución en coordenadas polares por separación de variables (φ).
ξ	—	Pendiente media del elipsoide ($2h_0/x_0$).

Capítulo 1

Introducción

Existen en la naturaleza tres estados principales de la materia, a saber, sólido, líquido y gaseoso. En función del estado de una sustancia, se puede definir la fase como una zona macroscópica del espacio que posee la misma composición química con propiedades físicas homogéneas. Comúnmente, en la naturaleza, en actividades cotidianas o en la industria, se encuentran situaciones en donde sustancias en diferentes estados interactúan entre ellas, y lo hacen a través de una interfase. Dichas interacciones pueden corresponder a estados de equilibrio, o de no equilibrio, donde los pertinentes mecanismos físicos de interacción intervendrán de manera fundamental en el proceso de evolución posterior.

La interfase constituye el límite físico del volumen de una determinada sustancia, y es la región de interacción donde dos o más fases se ponen en contacto. Toda combinación entre fases gaseosas, líquidas o sólidas da lugar a una interfase, pero es común destacarla cuando se debe a una interacción líquido-líquido o líquido-sólido dado que, a presión y temperatura ambiente, los efectos de una fase gaseosa, como el aire, pueden despreciarse. Las interacciones a través de una interfase son diferentes al resto del material, sobre todo en los líquidos, debido a que las moléculas localizadas en la superficie encuentran restringida su orientación. El hecho de que las moléculas en la superficie se encuentren bajo los efectos de un campo de fuerzas asimétrico, da lugar a la llamada tensión superficial (γ) o tensión

interfacial.

Una de las formas más utilizadas para caracterizar la interacción entre líquidos y sólidos es medir la capacidad que tiene el líquido para cubrir la superficie del sólido. Este concepto se denomina mojabilidad. Ejemplo de esto es el derramamiento de gotas sobre una superficie, fenómeno presente en una amplia variedad de procesos naturales y tecnológicos, lo que lo vuelve un tema de estudio de relevante interés. En particular, la mojabilidad dinámica es un proceso esencial en diferentes técnicas de impresión, tales como las que utilizan chorro de tinta, o en las más modernas metodologías para nano-impresiones o bio-impresiones [1]. Además, la mojabilidad juega un rol fundamental a tener en cuenta en la aplicación de recubrimientos de superficies sólidas, proceso muy utilizado en diferentes tipos de industria como pueden ser la automotriz, aeroespacial o marina. Asimismo, la mojabilidad es relevante en los desarrollos de sistemas para la transformación de energía, donde la necesidad de minimizar la escala de trabajo aumenta la importancia relativa de este fenómeno [2, 3].

Otro campo de aplicación muy amplio es el de la nano-tecnología. Allí son necesarias estructuras que pueden generarse mediante mecanismos de auto ensamblado inherentes al sistema que permitan controlar el tamaño, forma y ubicación de nano-partículas. Se pueden hallar ejemplos de este problema en muy diversas aplicaciones. Los dispositivos fotovoltaicos constituyen una aplicación de trascendental importancia, donde nano-partículas se incorporan a la superficie del panel solar para mejorar la eficiencia energética del dispositivo mediante la resonancia superficial del plasmón entre nanoestructuras metálicas [4, 5], la cual depende crucialmente del tamaño y espaciado de las partículas [6, 7]. Si el objetivo de estudio se focaliza en aspectos relacionados con nano-estructuras metálicas con un orden regular, las aplicaciones incluyen también catálisis [8], fotónica [9] y espintrónica [10].

Las inestabilidades hidrodinámicas que dan origen a estas estructuras están relacionadas con ciertas propiedades físicas de los metales en estado líquido, tales como la baja viscosidad y la alta energía de superficie, que se combinan con diseños de patrones nanométricos a través de litografía para formar estructuras controladas. Estas técnicas re-

quieren el estudio de las inestabilidades de su superficie libre y/o de eventuales líneas de contacto [11] producto de la dinámica de demojado de los metales en estado líquido [12]. Estas inestabilidades naturales y espontáneas se utilizan para generar de manera precisa y coordinada una nano estructura, ya sea en una [13, 14] o en dos [15, 16] dimensiones.

Dentro de este contexto, el fenómeno de mojado y demojado de una determinada película líquida (metálica o no) sobre un sustrato sólido constituye las bases para entender y manejar procesos complejos en aplicaciones. Una gran cantidad de investigaciones teóricas y experimentales han sido publicadas en esta temática a lo largo de las últimas décadas [17, 18]; una revisión exhaustiva sobre la forma y la inestabilidad de gotas puede encontrarse en [19] y en las referencias allí citadas. Sin embargo, a pesar de que este fenómeno ha sido muy estudiado [20, 21], varios aspectos específicos de la interacción entre el líquido y el sustrato, que se manifiestan a través del comportamiento de la línea de contacto, se encuentran aún en discusión. Por lo tanto, uno de los objetivos de este trabajo es brindar una descripción completa y detallada de los procesos de mojado y demojado, estudiando los efectos de la histéresis del ángulo de contacto, y las implicaciones de estos procesos en el formado de estructuras líquidas. Para ello, se estudiarán las estructuras resultantes de las inestabilidades de superficie y de línea de contacto de manera experimental, teórica y numérica. En este sentido, la geometría sencilla de un filamento líquido (de longitud infinita o finita) en contacto con una superficie no-mojante constituye un caso paradigmático en este tipo de problemas.

1.1. Mojabilidad

Antes de introducir los conceptos más específicos involucrados en este trabajo, resultará útil presentar los principios fundamentales de la mojabilidad. Para una gota líquida sobre una superficie sólida ideal (Fig. 1.1), la mojabilidad se encuentra caracterizada por la ecuación de Young [22],

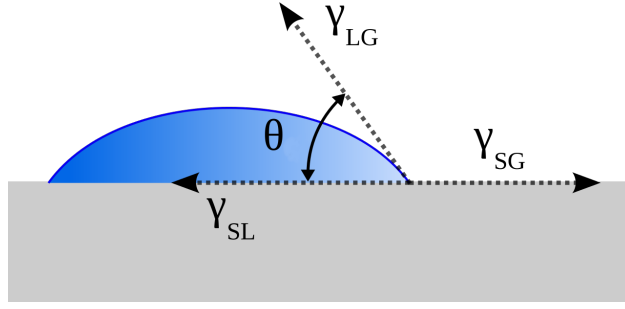


Figura 1.1: Esquemas de las tensiones superficiales que dan lugar a la ecuación de Young.

$$\cos \theta_Y = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}, \quad (1.1)$$

que define el ángulo de contacto (microscópico) de equilibrio, θ_Y , donde γ_{SG} es la tensión superficial sólido–gas, γ_{LG} es la tensión superficial líquido–gas, y γ_{SL} es la tensión superficial sólido–líquido.

Otra forma simple de caracterizar la mojabilidad es a través del parámetro de derrame, S . Éste se define como la diferencia entre la energía superficial del sistema por unidad de área cuando el sustrato está descubierto (sólo en contacto con el gas) y cuando está cubierto por el líquido:

$$S = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}). \quad (1.2)$$

A partir de la combinación de las Ecs. (1.1) y (1.2) se encuentra

$$S = \gamma(\cos \theta_Y - 1), \quad (1.3)$$

conocida como la ecuación de Young-Dupré [23]. De esta forma, se tiene mojamiento total cuando $S \geq 0$ ($\theta_Y = 0$), y mojamiento parcial cuando $S < 0$ ($0 < \theta_Y < \pi$). Nótese que, para simplificar la notación, se ha escrito $\gamma = \gamma_{LG}$.

Si se coloca una gota líquida sobre una superficie sólida, uniforme, limpia y plana, se obtiene una *huella* circular [24], es decir, la línea de contacto forma una circunferencia. Sin

embargo, existen muchas situaciones en las cuales la superficie de contacto entre el líquido y el sólido no es un círculo, tal como ocurre cuando un poco de agua se derrama sobre una mesa. Las principales razones para la existencia de estas formas no circulares son la no uniformidad en las condiciones de mojabilidad del sustrato, como así también la histéresis en el ángulo de contacto [25, 26, 27] debido a características específicas de las superficies reales, las cuales no son completamente homogéneas desde el punto de vista químico ni geométrico. En efecto, todas poseen cierta heterogeneidad química y también nano-defectos topográficos [28]. De esta forma, no es equivalente mojar a demojar una superficie.

Por lo tanto, la histéresis del ángulo de contacto es uno de los elementos importantes a tener en cuenta en la descripción de la mojabilidad de gotas líquidas en escalas que van desde los micrones hasta los centímetros. Tal vez, la forma más común de visualizar dicho fenómeno es observar gotas de lluvia depositadas sobre una ventana vertical, donde los efectos gravitatorios tienden a estirar la gota hacia abajo mientras la resistencia al mojado deforma la gota manteniéndola en su lugar. Puede verse que la zona superior será más delgada y tendrá un ángulo de contacto menor que la zona inferior. Cuando se produce un desbalance entre las fuerzas gravitatorias y capilares debido, por ejemplo, al aumento del volumen de la gota, ésta se deslizará conservando una forma asimétrica que permite obtener los valores extremos de la región de histéresis.

La importancia de este efecto radica en su presencia en situaciones naturales e industriales. Los procesos de recubrimiento de superficies, donde una película líquida avanza sobre un sustrato, dan lugar a la histéresis dinámica.

Se han utilizado conceptos termodinámicos y geométricos para explicar de manera microscópica el origen de la histéresis. Por ejemplo, los modelos de Wenzel y de Cassie-Baxter [29] describen la forma de interacción del líquido con un sustrato que posee una topografía no plana a escala nanométrica. Además, los efectos de histéresis visibles macroscópicamente se han estudiado a partir del estancamiento de la línea de contacto [30], también conocido como fenómeno de *pinning*.

A lo largo de la historia, la histéresis del ángulo de contacto ha sido ampliamente analizada desde diferentes ópticas. Es un tema que ha recibido especial atención debido al interés que despierta conocer las condiciones sobre la retención de gotas en planos inclinados con propósitos agrícolas [31], o el deslizamiento con velocidad constante de una gota de agua sobre superficies con diferente rugosidad [32]. En varios estudios se ha desarrollado una interpretación teórica de las fuerzas de retención en gotas fijas sobre superficies sólidas [33, 34, 35]. Un compendio muy bien organizado de los experimentos realizados hasta 1985 puede encontrarse en la revisión realizada por de Gennes [17].

En la mayor parte de la bibliografía se define la histéresis del ángulo de contacto como la diferencia entre el ángulo de contacto de avance, θ_a , y el de retroceso, θ_r , y así se tomará inicialmente para este estudio. Conceptualmente, se considera que un ángulo de contacto es de avance cuando la línea de contacto moja la superficie del sustrato, y de retroceso cuando demoja la misma, pero la definición específica de éstos varía de acuerdo al autor y al estudio específico. Por ejemplo, en [27] se considera que θ_a y θ_r dependen de la velocidad de la línea de contacto y, por lo tanto, se define a la histéresis como la diferencia entre θ_a y θ_r cuando las correspondientes líneas de contacto se mueven a la misma velocidad, pero en sentidos opuestos. Otros autores [36, 37] consideran que θ_a es el ángulo de contacto de la parte inferior y θ_r el de la parte superior de una gota en el instante previo a deslizarse sobre un plano inclinado. En esta tesis, se define a θ_a y θ_r como los límites de la curva histéresis estática que involucra todos los posibles estados de equilibrio que pueden alcanzarse sin desplazar la línea de contacto.

Es importante destacar que la histéresis estática es un fenómeno local debido a la interacción de la línea de contacto con el sustrato en cada punto. En consecuencia, es sumamente importante trabajar con sustratos bien caracterizados y lo más homogéneos posible para simplificar el problema. Si, en cambio, se tienen grandes estructuras con diferentes propiedades, los valores de los ángulos deberán ser definidos punto a punto [38, 39, 40].

Cuando hay velocidades de desplazamiento, es necesario tomar en consideración

los efectos producidos por la histéresis dinámica. Se denomina histéresis dinámica a la dependencia del ángulo de contacto con la velocidad, la cual es diferente cuando la línea de contacto moja o demoja el sustrato.

Diferentes modelos se han desarrollado para interpretar el movimiento de la línea de contacto en función de la histéresis dinámica. Algunos se basan en conceptos de la cinética molecular [18, 41] y otros en las observaciones macroscópicas [42, 43]. En este trabajo se estudian fenómenos de mojado y demojado simultáneos, y para ello se utilizará un modelo que combina conceptos macroscópicos con dinámica molecular [44]. Si bien esta combinación fue propuesta en un contexto diferente, esta es la primera vez que dicho tipo de modelación se utiliza para describir la dinámica de un proceso completo en el que coexisten ambos tipos de movimientos.

1.1.1. Medición de la histéresis

Existen diferentes formas de medir experimentalmente la histéresis estática del ángulo de contacto. Específicamente, hay tres métodos que podríamos llamar *estándar*. El primero de ellos es el método de inclinación del sustrato, el segundo es el método de la gota estática o burbuja cautiva, y el tercero es el método de Wilhelmy [27, 45, 46, 47, 48, 49].

El método de inclinación se basa en la colocación de una gota sobre un sustrato, e ir inclinándolo hasta que la gota comience a deslizarse. En ese instante, se miden el ángulo de contacto en la zona inferior, θ_a , y en la zona superior, θ_r (las técnicas para la medición del ángulo de contacto se explicarán en la Sec. 2.4.2). Este es un método muy simple y de fácil implementación. Sin embargo, presenta la desventaja de que deben medirse los ángulos de contacto en el instante en que la gota comienza a desplazarse. Determinar ese momento puede resultar difícil debido a que el desplazamiento de la línea de contacto en la zona inferior no es simultáneo con el de la zona superior. Además, se ha mostrado que la ubicación de la gota y la forma de la misma puede influir en el ángulo mínimo para el desplazamiento [50].

A pesar de estas desventajas, éste sigue resultando un método muy simple y útil para la caracterización de superficies con alta o baja histéresis. Para sistemas con mucha histéresis existe un amplio rango de ángulos de contacto de equilibrio y las gotas tenderán a quedarse quietas y deformarse mientras que se inclinan. En cambio, en aquellos con baja histéresis será suficiente una leve inclinación para que la gota salga de la región de equilibrio estático y se deslice fácilmente sobre el sustrato. Sobre este método, en la última década se ha desarrollado una modificación la cual logra desacoplar las componentes tangencial y paralela de la fuerza de adhesión mediante la rotación de la muestra al mismo tiempo que se inclina [51].

Por otra parte, el método de la gota estática o burbuja cautiva es el método más simple y es uno de los más utilizados. El método se basa en la incorporación o remoción de volumen (mediante una aguja) en una gota que se encuentra depositada sobre un sustrato. Al variar el volumen de manera continua, cambia la superficie libre de la gota y por ende su ángulo de contacto. A partir de cierto momento, la línea de contacto comienza a desplazarse, correspondiendo el valor del ángulo de contacto a θ_a si el volumen estaba aumentando (comienzo del mojado), o de θ_r si estaba disminuyendo (comienzo del demojado). Este método presenta dos desventajas principales. Una de ellas es que la deformación de la superficie de la gota al introducir una aguja dentro de ella conduce a errores en los valores de ángulo de contacto medido. La otra es que, debido a las limitaciones al momento de adquirir las imágenes y de aproximar ópticamente las superficies libres, las mediciones no pueden realizarse para valores cercanos a 0° ó 180° . Los efectos producidos por la colocación de la aguja serán despreciables si se consideran gotas lo suficientemente grandes como para que los frentes de las mismas no se vean afectados por dicha presencia. Además de ser simple, éste método tiene la ventaja de poder ser aplicado sobre superficies de cualquier extensión.

El tercer y último método es el de Wilhelmy. Éste es comúnmente utilizado por equipos comerciales para la medición de tensión superficial de un líquido. Se basa en sumergir (parcialmente) en dicho líquido un sustrato rectangular de dimensiones conocidas, y medir la fuerza necesaria para extraerlo. Dicha fuerza es proporcional a la longitud de mojado (largo

de la línea de contacto), la tensión superficial y el ángulo de contacto. Presenta algunas desventajas, tales como la necesidad de contar con: (i) una microbalanza de precisión, (ii) un sustrato de calibración y (iii) que el sustrato a estudiar tenga la misma mojabilidad en ambas caras. Por otro lado, presenta la ventaja de ser un método muy rápido que brinda un resultado global de las características de la interacción sustrato-líquido.

1.1.2. Modelos de mojabilidad

Con el objetivo de describir el movimiento de la línea de contacto sobre el sustrato, es necesario utilizar relaciones constitutivas que den cuenta de la interacción sólido-líquido. Sin embargo, el mecanismo dinámico de mojado ha sido fuente de controversias durante los últimos 50 años y el tema no se encuentra aún completamente resuelto [52, 53, 54]. Se presentarán aquí los acercamientos más aceptados para tratar este problema.

En primer lugar, el modelo hidrodinámico estándar predice una singularidad no-integrable del tensor de los esfuerzos en la línea de contacto debido al conflicto entre tener una línea móvil y la condición de contorno usual de no deslizamiento sobre el sustrato ($z = 0$) [55, 56]. En general, este problema puede subsanarse permitiendo algo de deslizamiento local en la forma [54, 57, 58]

$$v_{x,y} = \ell \frac{\partial v_{x,y}}{\partial z} \quad \text{en} \quad z = 0, \quad (1.4)$$

donde (x, y) y z son las coordenadas sobre el sustrato y perpendicular a éste, respectivamente, y ℓ es la longitud de deslizamiento microscópica. Esta última depende de las fuerzas intermoleculares en la zona de la línea de contacto. La Ec. (1.4) se denomina condición de Navier [59].

1.1.2.1. Modelo hidrodinámico de Cox-Voinov (CV)

Este modelo asume que el proceso de movimiento de la línea de contacto está dominado por la disipación viscosa en el líquido, de modo que la fricción es la principal fuerza

que resiste el desplazamiento [42, 43]. En esta descripción, el flujo se analiza separando el líquido en dos regiones, una interna donde el fluido se desliza a través de un par de capas moleculares adyacentes a la superficie del sólido y otra externa donde no hay deslizamiento. Dentro de la aproximación de lubricación (que considera pequeñas pendientes de la superficie libre), se tiene que la velocidad de la línea de contacto, v_{lc} , debe satisfacer

$$v_{lc} = -\frac{\gamma}{3\mu} \lim_{h \rightarrow 0} h (h + 3\ell) \frac{d^3 h}{dx^3}, \quad (1.5)$$

donde $h(x)$ es el espesor de la capa líquida, μ la viscosidad y γ la tensión superficial del líquido (sin pérdida de generalidad, aquí hemos tomado el caso unidimensional). Este límite existe sólo para $\ell > 0$ [17].

Considerando que la pendiente tiende al ángulo de contacto dinámico (macroscópico), ϑ , lejos de la línea de contacto (en términos microscópicos), y que ésta, se anula en la región delante del frente, es posible obtener [60, 61, 62]

$$\vartheta^3 = \theta_m^3 + 9 \frac{\mu v_{lc}}{\gamma} \ln \left(\frac{L}{\ell} \right) \quad (1.6)$$

donde θ_m es el ángulo de contacto (estático) de equilibrio para $v_{lc} = 0$, y L es una longitud macroscópica del problema. Se considera que θ_m posee un valor fijo dado por las características microscópicas de la mojabilidad. Cabe señalar que este modelo es válido para pequeños valores de los números de Reynolds, Re , y capilar, Ca , es decir

$$Re = \frac{\rho L v_{lc}}{\mu} \ll 1, \quad Ca = \frac{\mu v_{lc}}{\gamma} \ll 1, \quad (1.7)$$

donde ρ es la densidad del líquido.

1.1.2.2. Modelo cinético molecular

A diferencia del modelo hidrodinámico, la idea aquí es que el ángulo de contacto dinámico, ϑ , está relacionado con las fuerzas de fricción pero vistas a escala molecular de forma tal que la línea de contacto no es una línea de triple contacto, sino una zona pequeña de tamaño finito. La fricción es causada por la interacción de las moléculas del líquido en esta zona con las de la superficie sólida mediante un potencial de energía tipo de van der Waals. Este proceso conduce a un mecanismo de deslizamiento molecular en la superficie sólido-líquido.

El objetivo general de este modelo es hallar la relación entre el ángulo de contacto, ϑ , y la velocidad de mojado, v_{lc} , en términos de las principales propiedades del sistema, es decir una relación $\vartheta = f(\theta, v_{lc}, \mu, \gamma)$. El primer modelo desarrollado para describir este proceso se conoce como modelo cinético-molecular [41, 63, 64], y se basa en la descripción de Frenkel-Eyring del flujo de un líquido cuando los esfuerzos internos se activan térmicamente [65, 66]. Blake & Haynes transformaron esta idea en una teoría cuantitativa [41], en la que el movimiento de la línea de contacto está determinado por la mecánica estadística de las moléculas dentro de la zona en la que coexisten las tres fases involucradas (sólida, líquida y gaseosa). Este modelo no considera los efectos de la disipación viscosa pero toma en cuenta las características de la superficie del sólido.

Los conceptos básicos del modelo se muestran esquemáticamente en la Fig. 1.2, donde los dos fluidos, 1 y 2, son inmiscibles y pueden ser tanto dos líquidos como un líquido y un gas. El ángulo de contacto está definido dentro del fluido 1, y el desplazamiento del fluido 2 por el fluido 1 se ha tomado hacia la dirección frontal. Se considera que existen n sitios de adsorción por unidad de área, y que la longitud promedio de cada desplazamiento molecular es λ . Si la distribución de sitios es isotrópa, entonces se tiene que $\lambda \approx n^{-1/2}$.

Cuando el sistema está en equilibrio, la línea de contacto parece estar en reposo. Sin embargo, a nivel molecular existe un movimiento térmico con tasa neta de despla-

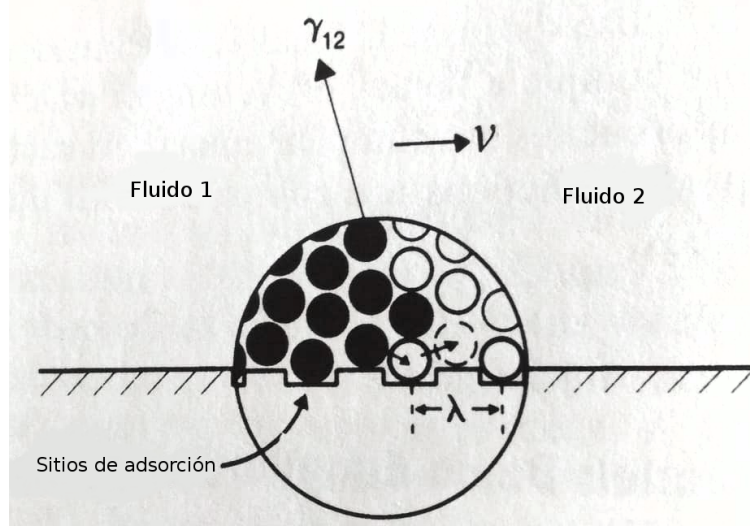


Figura 1.2: Esquema utilizado en [66] para mostrar la interacción molecular y los sitios de adsorción en la zona de la línea de contacto.

mientos nula, que la hace oscilar hacia atrás y adelante alrededor de su posición media. Si la frecuencia de los desplazamientos moleculares hacia adelante y atrás son κ^+ y κ^- , respectivamente, entonces en el equilibrio debe cumplirse que $\kappa^+ = \kappa^- = \kappa$.

La teoría de Eyring [66] permite relacionar la frecuencia de equilibrio, κ , con la energía molar libre de activación, ΔG^* , en la forma

$$\kappa = \left(\frac{kT}{2\pi\hbar} \right) \exp \left(\frac{-\Delta G^*}{NkT} \right), \quad (1.8)$$

donde k es la constante de Boltzman, T la temperatura absoluta, \hbar la constante de Plank reducida y N el número de Avogadro. Llamando \wp al trabajo irreversible realizado por unidad de desplazamiento y por unidad de longitud de la línea de mojado, se tiene que el trabajo realizado en cada sitio es \wp/n . Particularmente dicha variación será $\pm\wp/2n$ dependiendo del sentido del desplazamiento. Entonces, de la Ec. (1.8) se tiene

$$\begin{aligned} \kappa^+ &= \left(\frac{kT}{2\pi\hbar} \right) \exp \left[-\frac{\Delta G^*/N - \wp/2n}{kT} \right] \\ \kappa^- &= \left(\frac{kT}{2\pi\hbar} \right) \exp \left[-\frac{\Delta G^*/N + \wp/2n}{kT} \right] \end{aligned} \quad (1.9)$$

y la frecuencia neta de desplazamiento es

$$\kappa_n = \kappa^+ - \kappa^- = \kappa \exp\left(\frac{\wp}{2nkT}\right) - \kappa \exp\left(\frac{-\wp}{2nkT}\right) = 2\kappa \sinh\left(\frac{\wp}{2nkT}\right). \quad (1.10)$$

La velocidad de mojado será entonces

$$v_{lc} = \kappa_n \lambda = 2\kappa \lambda \sinh \frac{\wp}{2nkT},$$

donde v_{lc} es la velocidad normal a la línea de mojado en el punto en consideración.

El problema teórico puede simplificarse aún más si se considera que el trabajo, \wp , es realizado por la fuerza de tensión superficial desbalanceada que surge cuando θ se desvía de su valor de equilibrio estático, θ_0 , hacia otro valor dinámico microscópico $\theta(v_{lc}) \equiv \vartheta_m$. Dicha fuerza está dada por

$$F_W = \wp = \gamma (\cos \theta_0 - \cos \vartheta_m). \quad (1.11)$$

En otras palabras, la dependencia de ϑ con la velocidad de la línea de contacto, v_{lc} , se origina a partir del apartamiento del equilibrio de la adsorción y desorción de moléculas, los que se manifiestan como cambios locales en el balance de tensiones superficiales a medida que la línea de contacto se mueve por sobre la superficie del sólido [67]. De esta manera, la dependencia del ángulo de contacto con la velocidad resulta

$$v_{lc} = 2\kappa \lambda \sinh \left[\frac{\gamma (\cos \theta_0 - \cos \vartheta_m)}{2nkT} \right] = 2\kappa \lambda \sinh \left[(\cos \theta_0 - \cos \vartheta_m) \frac{\gamma \lambda^2}{2kT} \right]. \quad (1.12)$$

Reagrupando la ecuación anterior, se obtiene la siguiente expresión para el ángulo de contacto dinámico:

$$\cos \vartheta_m = \cos \theta_0 - \frac{1}{\Gamma} \sinh^{-1} \left(\frac{v_{lc}}{v_0} \right), \quad (1.13)$$

donde

$$\Gamma = \frac{\gamma\lambda^2}{2kT}, \quad v_0 = 2\kappa\lambda \quad (1.14)$$

son cantidades que agrupan los parámetros microscópicos involucrados. Nótese que Γ es adimensional, y que v_0 es una velocidad molecular característica.

Finalmente, el modelo cinético–molecular da cuenta realísticamente de los efectos de las interacciones sólido–líquido [68, 69], pero carece de una conexión directa con la hidrodinámica. Da solamente una condición de contorno para el flujo basada en un mecanismo físico microscópico para el deslizamiento sobre el sustrato. En esta tesis combinaremos las descripciones hidrodinámicas y moleculares para poder avanzar en el estudio nuestros sistemas.

1.2. Filamentos líquidos

Las películas líquidas extensas han sido estudiadas ampliamente durante las dos últimas décadas [21, 70], pero muchas de las cuestiones fundamentales para su acabada comprensión todavía están bajo discusión. En particular, cuando una longitud a lo largo del sustrato es mucho menor que la otra, se tiene un filamento líquido en el cual la presencia de la línea de contacto adquiere un rol fundamental a la hora de estudiar la evolución hacia configuraciones de equilibrio. De esta manera, el fenómeno de histéresis del ángulo de contacto adquiere nuevamente importancia. Estos filamentos apoyados son más complejos de estudiar que los libres, cuya superficie se encuentra en contacto solamente con una fase gaseosa, dado que al estar su superficie apoyada y en contacto con algún sólido hay uno o más ángulos de contacto que caracterizan la interacción del líquido con el sólido.

En los filamentos libres de sección circular es muy conocida la inestabilidad Raleigh–Plateau que se ha usado para explicar el rompimiento de un chorro líquido en gotas [71]. Muchos investigadores profundizaron en este tema, incluyendo por ejemplo el

efecto del contraste de viscosidades entre el *jet* y el medio circundante [72]. Estos estudios pioneros permitieron que se desarrollaran diferentes aplicaciones de este fenómeno, tales como la dispersión de drogas líquidas en gotas respirables, la microfluídica, la fumigación y las impresiones por chorro de tinta, teniendo en cuenta en muchos casos, longitudes finitas de filamentos [73, 74, 75, 76]. Si la longitud del filamento es mucho mayor que su espesor (relación de aspecto grande), se lo puede considerar como infinito y el estudio de su inestabilidad puede realizarse despreciando los efectos en los extremos. Esta estructura inestable se separa en partes a causa de la inestabilidad de Rayleigh–Plateau [73]. Básicamente, el desarrollo de ondas capilares en el filamento tiende a formar regiones delgadas (cuellos) de manera axialmente periódica. Estas ondas modelan la curvatura media de la superficie libre del líquido generando gradientes de presión de Laplace, los cuales amplifican las perturbaciones hasta llegar al rompimiento y la posterior formación de gotas separadas.

Un fenómeno semejante ha sido estudiado en filamentos apoyados [77], el cual presenta una mayor complicación. En efecto, tomar en consideración la presencia y el movimiento de la línea de contacto vuelve mucho más difícil el análisis teórico del problema. Se han usado distintos acercamientos para filamentos infinitos a efectos de explicar este fenómeno. Algunos plantean el problema desde el punto de vista de la energía [78], de la resolución del campo de flujo [79], de los procesos de difusión en la interfase [80], o mediante la combinación de un film precursor sobre el sustrato y modelos de deslizamiento de la línea de contacto [81, 82]. También ha resuelto numéricamente la ecuación que describe la evolución del espesor del líquido dentro de la aproximación de lubricación a efectos de estudiar el crecimiento no lineal de las inestabilidades [79, 81]. El problema es también de interés a escalas nanométricas, y por eso también se han realizado simulaciones de dinámica molecular [83].

Los filamentos apoyados con sus tres dimensiones finitas suelen tener una relación de aspecto (L_f/w) relativamente baja (los denominados filamentos cortos). Para esta configuración el filamento experimenta un proceso de perlado que resulta en un arreglo de

gotas equiespaciadas y de base no circular [84]. Si bien el estado final (luego de la fragmentación), es parecido al producido por medio de ondas capilares en filamentos infinitos, los procesos físicos y sus correspondientes dinámicas son bastante diferentes. El proceso de perlado, en el cual se hará foco en este trabajo, puede verse en la Fig. 1.3 que corresponde a un experimento típico realizado en nuestro laboratorio. Su dinámica es similar a la que sucede en las gotas viscosas suspendidas en el seno de un líquido que son elongadas por un flujo bilineal [85]. El extremo del filamento se retrae a causa de la tensión superficial, acumulando líquido al estilo de una barredora de nieve, y formando una cabeza de mayor altura y ancho que el resto del filamento. Debido a estos movimientos en los extremos del filamento (de avance en el sentido transversal y de retracción en el longitudinal), la línea de contacto se curva en la región que une la cabeza con el cuerpo del filamento. Esta región se angosta y se transforma en un cuello que, debido a las diferencias de curvatura (y por ende de presión) a ambos lados, decrece su tamaño muy rápidamente hasta romperse. Luego de la ruptura, por un lado, que la porción de líquido que formaba la cabeza se reacomoda dando lugar a una gota estática de base no circular, y por el otro, un nuevo extremo de filamento retrae axialmente repitiendo la dinámica de evolución y fragmentación. Este proceso se itera hasta que el filamento se encuentra fragmentado completamente [84] dando lugar a un arreglo equispaciado de gotas de similar forma y volumen. Algunas particularidades, recientemente estudiadas [86], pueden encontrarse si el filamento es demasiado corto, donde el rompimiento en los extremos no tendrá tiempo de desarrollarse.

Si bien se han realizado estudios numéricos que utilizan modelos con film precursor [81] o basados en la dinámica de interfase difusa [87], y otros trabajos experimentales, que hacen foco en el espaciado entre las gotas estáticas resultantes [84], aquí abordaremos el problema del estudio de filamentos finitos conjugando modelos, experimentos y simulación numérica a efectos de estudiar en detalle la evolución y el proceso dinámico de formación de las gotas resultantes. En particular, podrá encontrarse en el presente trabajo una caracterización experimental detallada del proceso dinámico de retracción de los extremos de

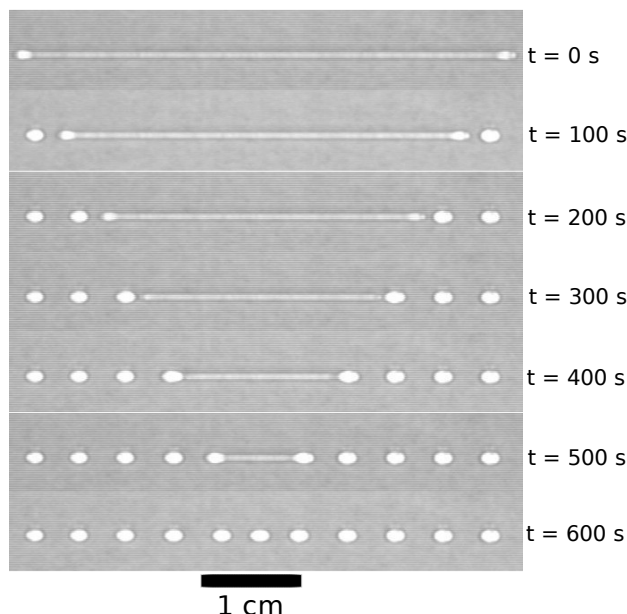


Figura 1.3: Secuencia de la evolución de un filamento líquido (aceite siliconado) depositado sobre un sustrato bajo condiciones de mojabilidad parcial. A la derecha se detalla el tiempo transcurrido desde el instante inicial, y en la parte inferior se muestra la escala espacial.

filamentos finitos apoyados. Además, dicha evolución es comparada con soluciones numéricas y teóricas que tienen en cuenta los efectos de histéresis del ángulo de contacto producidos por la interacción sólido-líquido.

1.3. Gotas de base no circular

La forma de gotas suficientemente pequeñas sobre una superficie plana, uniforme y horizontal puede considerarse como la de un casquete esférico, dado que los efectos gravitatorios pueden despreciarse respecto de los capilares. De esta manera, la única energía en juego está asociada a la superficie libre de la gota y la de su base y, por ende, el casquete esférico (que corresponde a una base circular) da la energía mínima del sistema para un volumen dado. En cambio, cuando el volumen de la gota aumenta, o cuando la superficie deja de ser horizontal, los efectos gravitatorios ya no pueden despreciarse, y comienzan a evidenciarse desviaciones de su esfericidad. Estas modificaciones se manifiestan primero en

la forma de la superficie libre: para volúmenes mayores, la gota se torna más aplastada por efecto de la componente normal de la gravedad.

Si el sustrato está inclinado, el panorama cambia y se observa también una pérdida de circularidad de la línea de contacto. Este fenómeno está relacionado con la histéresis del ángulo de contacto ya que ciertas zonas de la línea de contacto tienden a aumentar su ángulo y otras a disminuirlo, como se muestra en [65] para el caso 2D. En consecuencia, para sustratos inclinados, el ángulo de contacto deja de ser uniforme alrededor de la gota, es decir θ es una función del ángulo azimutal φ . Esta variación de θ genera una fuerza de contacto neta (fuerza retentiva) la cual balancea la componente de la fuerza gravitatoria paralela al plano. En general, las gotas de base no circular pueden provenir de diversos orígenes, ya sea por modificaciones externas [88], por coalescencia de dos gotas [89] o por la ruptura de estructuras líquidas, tales como películas extensas, grillas y filamentos [84, 86, 90].

Varios autores han estudiado diversos métodos para obtener la función $\theta(\varphi)$, encontrándose importantes discrepancias entre sus resultados [91, 92, 93, 94]. Entre los planteos más destacados se encuentran la dependencia de θ con φ a través de una función escalón [92], de una función suave de $\theta(\varphi)$ [91, 95], o como una condición de contorno del problema de la forma de la gota [96]. Además, otros investigadores han utilizado diferentes funciones *ad-hoc* para el ángulo de contacto a efectos de calcular las fuerzas de tensión superficial que actúan sobre las líneas de contacto (por ejemplo, funciones lineales para $\theta(\varphi)$ [97] o para $\cos \theta(\varphi)$ [98]). Estos estudios apuntan a determinar el valor del factor K en la expresión de la fuerza superficial de contacto (o fuerza retentiva)

$$\frac{F_s}{\gamma R_c} = K(\cos \theta_r - \cos \theta_a), \quad (1.15)$$

donde R_c es una longitud característica equivalente al radio del contorno [99].

Los valores del factor de retención calculados en la bibliografía se muestran en la Tabla 1.1, donde se observa que varían en un rango de 1,0 a 3,14. Estas variaciones, que

Autor	K	Año
Wolfram y Faust [100]	π	1978
Brown et al. [95]	$\pi/2$	1980
Dussan y Chow [33]	1	1983
Extrand y colaboradores [101, 102]	$\pi/4$	1997

Tabla 1.1: Valores reportados en la bibliografía para el factor de retención K

superan el 200 %, remarcan la necesidad de comprender y cuantificar los parámetros que determinan la forma de las gotas, como así también la condición crítica para obtener una solución estática.

A nuestro mejor entender, no se encuentran en la literatura modelos teórico–numéricos de la distribución angular $\theta(\varphi)$ en gotas de base no circular que no se hayan originado por la mera inclinación del sustrato. Existen escasas mediciones experimentales de θ en la periferia de la gota cuando se inclina el sustrato [93], y cuando las gotas provienen de la ruptura de un filamento [84]. En estos casos, obtendremos soluciones analíticas de la forma de la gota bajo la aproximación de lubricación [86, 90], las cuales serán explicadas en detalle más adelante. Estas soluciones permiten, a su vez, predecir la distribución el ángulo de contacto en toda la periferia de la gota.

Capítulo 2

Metodología Experimental

Con el fin de abarcar tantos los aspectos cualitativos como cuantitativos que se abordan en esta tesis se han utilizado distintos instrumentos y técnicas experimentales. Para la caracterización de las propiedades físicas del líquido empleado se utilizaron equipos estándar, lo mismo que para la preparación y descripción de los sustratos. Por otro lado, los resultados cuantitativos de la interacción entre el líquido y el sustrato se obtuvieron implementando arreglos experimentales *ad-hoc* que involucran modificaciones de equipos estándar con diferentes configuraciones ópticas de iluminación y de obtención de imágenes.

En lo que sigue se presentan los detalles sobre las propiedades del líquido empleado y sobre la preparación y caracterización de los sustratos. También se describe la formación de filamentos líquidos y de los métodos de medición utilizados.

2.1. Caracterización del líquido

El líquido empleado en todos los experimentos fue polidimetilsiloxano, o simplemente PDMS. Los PDMS forman parte de un grupo de polímeros con los que se hacen aceites de silicona conocidos por sus particulares propiedades reológicas. Son ópticamente transparentes y, en general, son inertes, no tóxicos y no inflamables. Bajo ciertas condiciones

ν [Cst]	\mathcal{C}	n	γ [mN/m]	Peso Mol	ρ [g/cm^3]
100	0,60	1,4025	20,9	5970	0,970
2000	0,61	1,4035	21,5	62700	
10000	0,61	1,4035	21,5	67700	

Tabla 2.1: Valores característicos para PDMS [104]. Viscosidad cinemática (ν), coeficiente térmico (\mathcal{C}), índice de refracción (n), tensión superficial (γ) y densidad (ρ).

los PDMS pueden presentar características viscoelásticas, lo que indica que se comportan como fluidos viscosos para tiempos largos o temperaturas altas, y de manera elástica para muy altas tasas de deformación.

Por otra parte, presentan algunas propiedades de especial interés para su uso tanto en la industria como en la investigación. Algunas de ellas son su estabilidad térmica, buena resistencia a la radiación UV, estabilidad ante deformaciones y baja volatilidad a altos peso moleculares [103]. Las aplicaciones más conocidas son su uso como selladores, agentes surfactantes, repelentes de agua, adhesivos, agentes de control de espuma, cosmética, aplicaciones hidráulicas, lubricantes, etc.

Las propiedades físicas del PMDS que son relevantes para este estudio son su densidad, ρ , tensión superficial, γ , y viscosidad dinámica, $\mu = \nu\rho$, siendo ν la viscosidad cinemática. Los valores característicos de estos y otros parámetros para diferentes viscosidades nominales pueden verse en la Tabla 2.1 [104]. Una de las razones por las que se utilizan estos aceites para estudios de mojabilidad es que puede seleccionarse la viscosidad en un amplio rango de valores sin alterar su tensión superficial y densidad. En los rangos de trabajo que usaremos el líquido tendrá un comportamiento newtoniano y las posibles propiedades viscoelásticas no serán relevantes.

Si bien los fabricantes proveen valores nominales, aquí se han medido con precisión los parámetros correspondientes para todos los aceites empleados en nuestros experimentos.

Viscosidad nominal [CSt]	Densidad [g/cm^3]	Temperatura [$^{\circ}C$]
100	0,962	23,4
2000	0,967	23,2
10000	0,963	23,8

Tabla 2.2: Densidad medida de los PDMS empleados.

2.1.1. Densidad

La densidad de los diferentes aceites de PDMS fue medida utilizando un tensiómetro/densímetro comercial Krüss K11 (Fig. 2.1(a)). El mismo cuenta con una balanza de precisión ($0,1\text{ mg}$) que permite medir la diferencia entre el peso de una muestra patrón (cilindro sólido de aluminio) y el empuje que ésta recibe, tanto en el aire como sumergida dentro del aceite. La calibración del instrumento se realizó utilizando líquidos de densidad conocida (tales como agua destilada y alcohol).

Los resultados encontrados muestran una diferencia con los valores de la bibliografía menor al 1 % ($< 0,008\text{ g/cm}^3$) por lo que puede considerarse que estas mediciones son muy confiables (ver Tabla 2.2).

2.1.2. Tensión Superficial del PDMS

La tensión superficial fue medida con el mismo instrumento que la densidad, Krüss K11, utilizando su función como tensiómetro. En este modo de trabajo, se empleo el método de Du Noüy [105], comúnmente conocido como método del anillo.

Como se ve en la Fig. 2.1(a), el tensiómetro cuenta con una cámara cerrada con puertas transparentes donde se realiza la medición. La muestra del líquido se coloca en un recipiente que se ubica sobre una plataforma verticalmente móvil. Éste se encuentra rodeado por un sistema de circulación de agua (serpentina) que mantiene la muestra a una



(a) Tensiómetro

(b) Termostato

Figura 2.1: Instrumental empleado para la medición de la densidad y tensión superficial del PDMS en función de la temperatura.

temperatura dada. Hay una balanza muy sensible (con precisión de $0,1 \text{ mg}$) dentro de la parte superior del instrumento de la que cuelga el anillo, cuya parte inferior queda en contacto con el líquido. Cuando se desea medir a diferentes temperaturas, el sistema de circulación de agua se conecta a un elemento termostatizador de inmersión marca Lauda B (Fig. 2.1(b)). En este caso se midió la tensión superficial en un rango de temperaturas entre 10 y 36°C .

El método del anillo de Du Noüy es un arreglo experimental muy difundido para medir tensiones superficiales [105], motivo por el cual la mayoría de los valores tabulados en la bibliografía se han obtenido a partir de él. Se basa en medir la fuerza máxima que ejerce una lámina líquida (o cortina) que conecta la superficie del líquido con un anillo de Platino-Iridio cuando éste es extraído lentamente del líquido (ver Fig. 2.2(a)). Mediante la balanza de precisión, el equipo mide los valores de fuerza para cada instante, $F(t)$, y luego calcula el valor de tensión superficial utilizando la siguiente expresión:

$$\gamma = \frac{F_{max}}{\ell_a \cos \theta}, \quad (2.1)$$

donde F_{max} es la fuerza máxima medida por la balanza, θ es el ángulo de contacto y $\ell_a = 2\pi R$ es la longitud de mojado. El hecho de que el anillo sea de Platino-Iridio permite asumir que

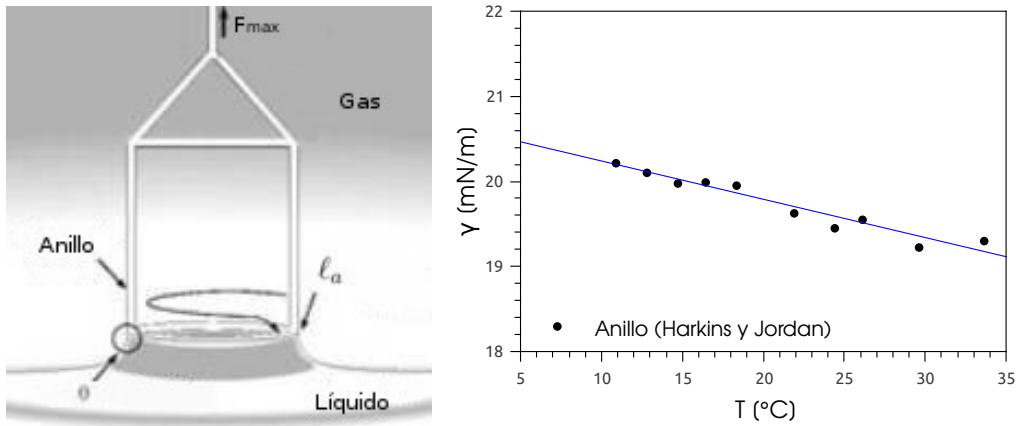


Figura 2.2: (a) Esquema del método de Du Noüy para medir la tensión superficial. (b) Tensión superficial en función de la temperatura para un aceite de PDMS con viscosidad nominal 2000 *cSt*.

el ángulo de contacto sea virtualmente 0° , con lo cual $\cos \theta \approx 1$. Por lo tanto, conociendo la geometría del anillo se puede obtener el valor de la tensión superficial. Este procedimiento se lleva a cabo automáticamente varias veces a efectos de disminuir el error estadístico.

Debido al valor no nulo del espesor del anillo, la fuerza máxima (que se alcanza con $\theta = 0^\circ$) será diferente para la parte interna y externa, respectivamente. Por este motivo, se debe aplicar algún método de corrección con el fin de obtener resultados más precisos. El instrumento utilizado cuenta con la posibilidad de aplicar cuatro tipos de correcciones diferentes:

- Huh & Mason [106]
- Harkins & Jordan [107]
- Zuidema & Waters [108]
- Lineal

quedando a criterio del usuario cuál de estos elegir basándose, principalmente, en el rango del valor de γ . Para este trabajo, dadas las propiedades del PDMS, se utilizó la corrección de Harkins & Jordan con el valor de densidad obtenido en la Sección 2.1.1, dado que, según el fabricante del equipo, es la corrección que permite obtener resultados más precisos según

el fabricante del equipo.

La variación de la tensión superficial, γ , del PDMS en función de la temperatura, T se muestra en la Fig. 2.2(b) junto con la recta de mejor ajuste,

$$\gamma_{anillo} = -0,045 T + 20,69, \quad (2.2)$$

donde γ y T se expresan en mN/m y $^{\circ}C$, respectivamente. Tal como se observa en la mayoría de los líquidos, la tensión superficial disminuye con la temperatura.

2.1.3. Viscosidad del PDMS: Su reología

La viscosidad dinámica, μ , es una medida de la resistencia de un fluido a la deformación producida por los esfuerzos a los que éste se ve sometido. Dicha resistencia se debe a la fricción entre dos parcelas contiguas de fluido que se mueven a una cierta velocidad relativa. Sus efectos se ponen de manifiesto fundamentalmente cuando un fluido en movimiento posee altos gradientes espaciales de velocidad, tal como ocurre en las cercanías de un contorno rígido. La viscosidad cinemática se define como el cociente entre la viscosidad dinámica y la densidad, $\nu = \mu/\rho$. Su valor se corresponde con la difusividad del campo de velocidades en el seno del flujo.

Cuando se estudia la variación de la viscosidad con la tasa de deformación, $\dot{\mathcal{E}}$, se busca encontrar una región donde el fluido empleado se comporte de manera newtoniana, es decir, donde ν pueda considerarse aproximadamente constante e independiente de dicha tasa. Se sabe que, en general, los aceites de PDMS se comportan como newtonianos para valores bajos de $\dot{\mathcal{E}}$, y son pseudoplásticos para altos, Fig. (2.3(a)). Además, la tasa de deformación por encima de la cual el PDMS deja de ser newtoniano, $\dot{\mathcal{E}}_{max}$, disminuye a medida que se consideran mayores viscosidades, esto es: $\nu \approx cte.$ para $\dot{\mathcal{E}} < \dot{\mathcal{E}}_{max}$.

Para la medición de la viscosidad se utilizó un viscosímetro de rotación Haake

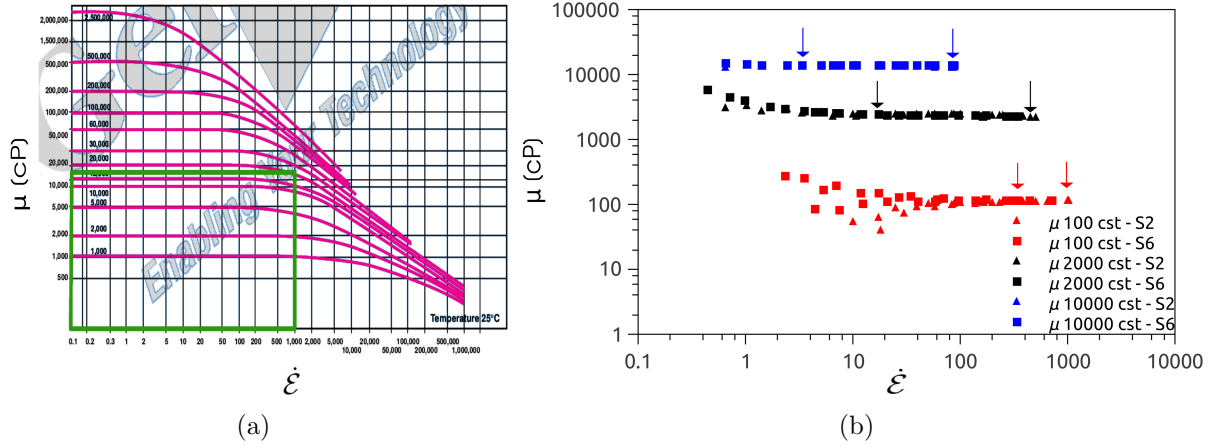


Figura 2.3: Viscosidad μ en función de la tasa de deformación $\dot{\epsilon}$. (a) Información dada por el fabricante de PDMS [109]. (b) Mediciones experimentales para tres aceites diferentes.



Figura 2.4: Viscosímetro Haake VT 550

VT550 (Fig. 2.4) con los sensores SV-DIN y SV1, los cuales permiten medir viscosidades en el rango $0,10 P < \mu < 1000 P$ para tasas de deformación en el intervalo $0,5 s^{-1} < \dot{\epsilon} < 1000 s^{-1}$. Este tipo de viscosímetros se basa en la medición del torque necesario para mantener constante la velocidad de rotación un cilindro interior (sensor) sumergido en el fluido a medir. El líquido en cuestión ocupa el espacio anular entre el cilindro interno (giratorio) y el cilindro externo (fijo). A los efectos de variar la temperatura del fluido, el cilindro externo posee en su interior una serpentina por la que circula agua a la temperatura deseada. Para ello se utilizó el termostato LaudaB (ver Fig. 2.1(b)) que permitió variar la temperatura en el intervalo $20^{\circ}C < T < 40^{\circ}C$.

ν [cSt]	μ_0 [cP]
100	114,55
2000	2383,75
10000	13883,33

Tabla 2.3: Viscosidad dinámica newtoniana, μ_0 (baja tasa de deformación) para tres PDMS de diferentes viscosidades cinemáticas nominales, ν .

En primer lugar, las mediciones realizadas se centraron en buscar la dependencia de la viscosidad con la tasa de deformación, es decir los apartamientos del carácter newtoniano en los PDMS. A efectos de abarcar un amplio rango de viscosidades, se tomaron tres aceites de viscosidad cinemática nominal 1, 20 y 100 *St*, los cuales están dentro de los límites de medición del instrumento y los sensores disponibles.

En la Fig. 2.3(a) se muestra la viscosidad cinemática en función de la tasa de deformación provista por el fabricante de los PDMS [109]. La región limitada por el marco verde corresponde a la estudiada en detalle, cuyos resultados se muestran en la Fig. 2.3(b). En concordancia con los datos del fabricante, se observa que ninguno de los tres aceites se aparta del régimen newtoniano para las tasas de deformación utilizadas. Si bien el viscosímetro utilizado permite realizar mediciones en un amplio rango de tasas de deformación, éstas son confiables solamente en una región más pequeña, que depende de la viscosidad del líquido. Dichas regiones se encuentran marcadas (para cada aceite) entre flechas en la Fig. 2.3(b). El rango es más grande cuando la viscosidad es más alta para los sensores con los que se cuenta. Los valores promedio de μ en las regiones de confiabilidad para cada aceite son reportados como μ_0 en la Tabla 2.3.

2.1.3.1. Comportamiento térmico de la viscosidad del PDMS

La viscosidad no sólo puede variar con la tasa de deformación, sino también con la temperatura. Es conocido en la literatura que la dependencia de μ con T no es lineal, sino

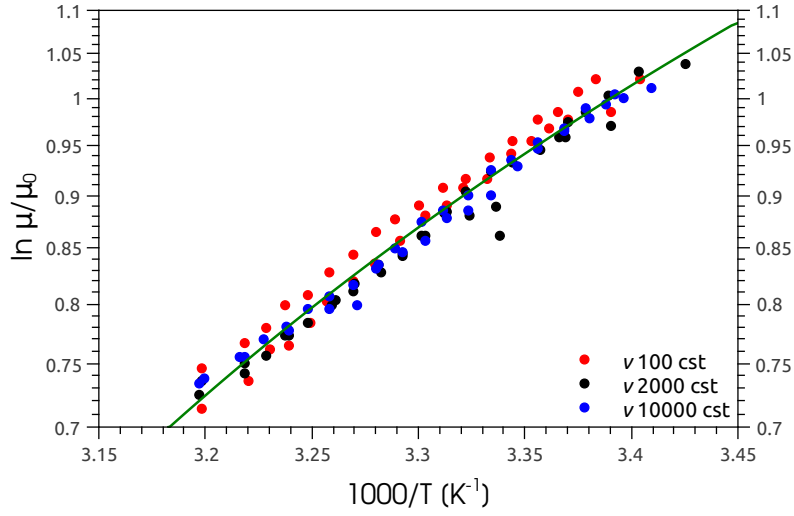


Figura 2.5: Viscosidad en función de la temperatura

más bien del tipo exponencial de Arrhenius [110]

$$\mu(T) = C_1 \mu_0 e^{C_2/T}, \quad (2.3)$$

donde μ_0 es el valor obtenido a temperatura ambiente, y C_1 , C_2 son constantes a determinar en el ajuste con los datos experimentales. Dicho ajuste se muestra en la Fig. 2.5, donde la constantes son:

$$C_1 = 0,003801, \quad C_2 = 1644,74^\circ K. \quad (2.4)$$

Nótese que la introducción de μ_0 en la Ec. (2.3) permite representar los PDMS de diferentes viscosidades en una misma gráfica.

En lugar de la fórmula de Arrhenius, es usual encontrar en la bibliografía la caracterización de la respuesta térmica de los PDMS mediante un coeficiente \mathcal{C} , el cual se define como:

$$\mathcal{C} = \frac{\mu_{37,8} - \mu_{98,7}}{\mu_{37,8}}, \quad (2.5)$$

donde los subíndices se refieren a la temperatura en $^\circ C$ para la cual se mide la viscosidad. El valor tabulado del PDMS es de $\mathcal{C} \approx 0,6$ [104] (ver Tabla 2.1). Utilizando la Ec. (2.3) con

los coeficientes de ajuste experimental en la Ec. (2.4), obtenemos $\mathcal{C}_{exp} = 0,580$, en muy buen acuerdo con la literatura.

2.2. Características del sustrato

El sustrato es un soporte sólido y rígido donde se depositan las diferentes configuraciones de líquido (gotas o filamentos) para estudiar la mojabilidad del sistema y el comportamiento de la línea de contacto. Hemos usado como base portaobjetos de vidrio comerciales. Dado que el PDMS moja totalmente al vidrio, se realiza sobre éste un tratamiento para bajar su energía de superficie, y así lograr la mojabilidad parcial respecto del PDMS deseada para el estudio. El procedimiento consiste en recubrir los portaobjetos con una solución fluorada líquida denominada EGC-1700, fabricada por 3M. Dicho recubrimiento es realizado por inmersión con un dispositivo denominado *Dip Coater* de marca Chemat y se procede a su extracción a una velocidad fija de 50 mm/min. Luego, se lleva adelante un protocolo de secado que permite la eliminación total del solvente, proveniente de la solución fluorada y que garantiza la repetitividad de las propiedades del sustrato. Dicho protocolo cuenta con dos etapas: la primera de ellas consiste en calentar el sustrato recubierto durante 30 minutos a temperatura de $30^{\circ} C$, y la segunda en dejarlo en un recipiente limpio y seco durante al menos 3 días.

Luego de la preparación, los sustratos son almacenados en un lugar limpio, evitando la adhesión de polvo, y pueden ser utilizados bastante tiempo después, hasta que los efectos de la degradación del flúor modifiquen nuevamente la energía de superficie. Típicamente, para garantizar que ningún efecto de degradación afecte los experimentos, no se han empleado sustratos con más de una semana de antigüedad.

Como ya se dijo anteriormente, resulta fundamental contar con sustratos lo más homogéneos posibles a fin de evitar efectos no deseados durante el desarrollo de los experimentos. Para ello es esencial controlar la uniformidad del recubrimiento. En la cartilla de

información provista por el fabricante de la solución EGC-1700 se especifica que el espesor promedio de la capa depositada, una vez que se evapora el solvente, es del orden de $1\ \mu m$. Asimismo, menciona que se puede realizar un proceso de secado por incremento de temperatura, siempre que no se superen los $40^\circ C$. Dado que no se brindan más detalles, se realizaron estudios sistemáticos sobre la velocidad de extracción y el proceso de secado, con el objetivo de desarrollar un protocolo de preparación que garantice obtener siempre sustratos con las mismas características.

Para confirmar que la velocidad de extracción no afecta el espesor de la capa fluorada final, se produjeron recubrimientos por inmersión dentro del rango de velocidades que permite el instrumental (3 a $300\ mm/min$). Los estudios posteriores sobre el ángulo de contacto de gotas estáticas en planos horizontales mostraron el mismo comportamiento en todos los sustratos sin importar la velocidad de extracción con la que fueron recubiertos.

Establecer el criterio de secado implicó analizar la mojabilidad de una gota de PDMS sobre sustratos con diferente envejecimiento. Se encontró que las condiciones de mojabilidad eran reproducibles para los sustratos sin tratamiento térmico recién a partir del quinto o sexto día de realizado el recubrimiento. Luego se comprobó que dicho tiempo podía acortarse si el proceso de secado se aceleraba sometiendo al sustrato al calor de un horno. Claramente, aumentar la temperatura incrementa la tasa de evaporación del solvente portador del flúor en la solución, pero tiene un límite superior a fin de evitar la degradación del recubrimiento. Es por esto que, luego de un análisis meticuloso, se pudo definir un protocolo que combinara ambas técnicas de secado permitiendo eliminar del sustrato todo el material no deseado, y así obtener las características esperadas de manera reproducible.

Finalmente, para confirmar que los sustratos son homogéneos además de reproducibles, se realizó la medición del espesor del recubrimiento sobre una región de un sustrato listo para ser utilizado. Para este estudio se utilizó un elipsómetro *Gaertner* de una única longitud de onda que permite medir el espesor de una película de recubrimiento de la que se conoce su índice de refracción.

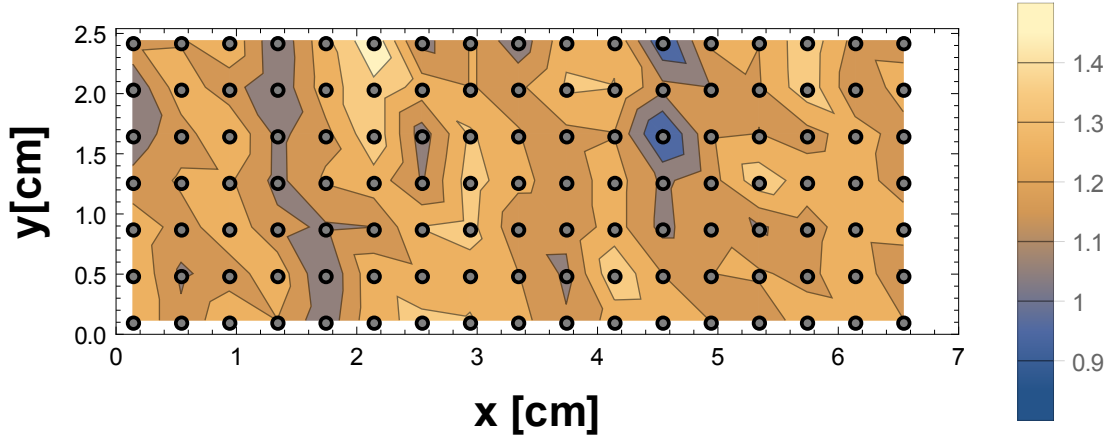


Figura 2.6: Espesor en micrones (μm) del recubrimiento con EGC-1700 sobre los sustratos de vidrio

En la Fig. 2.6 se muestran las líneas de nivel de la superficie de un sustrato de vidrio recubierto por la solución florada siguiendo el protocolo mencionado. Los puntos elegidos para las mediciones (círculos) están a una distancia de $0,4\text{ cm}$ entre ellos, y forman una grilla que cubre una superficie de $14,5\text{ cm}^2$. Los puntos han sido elegidos en la región central de la zona recubierta para evitar efectos de borde. La escala de colores representa la interpolación de los puntos para obtener una idea de la topografía del recubrimiento. Puede verse que los valores obtenidos se encuentran en un rango que va de $0,8$ a $1,5\mu m$, pero la mayor parte de la superficie se encuentra entre 1 y $1,2\mu m$. Estos valores están de acuerdo con lo informado por el fabricante de la solución fluorada, quien garantiza espesores del orden de $1\mu m$. Cabe destacar que las pequeñas variaciones aquí observadas no son suficientes para producir perturbaciones apreciables en los experimentos, por lo que para este estudio particular, los sustratos son suficientemente homogéneos.

2.3. Formación y captura de filamentos

Los filamentos líquidos sobre sustratos se han generado utilizando una técnica sencilla desarrollada previamente [84]. El principio fundamental del procedimiento se basa

en la generación de un *jet* (o chorro líquido) lo más estable posible en el cual, mediante un movimiento rápido y preciso, se lo impacta perpendicularmente con el sustrato (ver Fig. 2.7). Para ello se utiliza un recipiente con una boquilla en su cara inferior, sostenido sobre un pilar y lleno con PDMS (ver Fig. 2.7). Al abrirse la boquilla, el PDMS fluye en forma de *jet* presentando tres zonas características. En la primera de ellas, cerca de la boquilla, el chorro tiene forma algo cónica, en la segunda zona o intermedia es casi cilíndrico, y en la tercera se generan gotas por efecto de la inestabilidad de Rayleigh–Plateau y hay efectos turbulentos. El diámetro del *jet* en su zona intermedia varía con la altura de la columna de PDMS en el recipiente superior, y con el diámetro de la boquilla de salida.

El sustrato es colocado sobre un soporte que alinea su lado más largo con el eje del *jet* (ver Fig. 2.7). Éste a su vez está montado sobre un brazo rotatorio colocado a una altura correspondiente a la zona media del *jet*, cuando el mismo es laminar y casi cilíndrico. Con un giro del brazo respecto del eje vertical, se genera el impacto del sustrato sobre el *jet* y se lo coloca de manera horizontal. Así, en un proceso que dura aproximadamente 5 *seg* se logra obtener un filamento líquido sobre el sustrato cuya relación de aspecto (largo/ancho) es muy grande. El tiempo requerido por todo este proceso no afecta a la subsiguiente retracción y ruptura de los filamentos debido a que la alta viscosidad de los aceites PDMS usados hace que estos fenómenos tengan escalas de tiempo mucho mayores. De todas maneras, si hubiese algún efecto debido al proceso de depositar los filamentos estaría presente solamente en la dinámica de formación de la primera gota, motivo por el cual no se las ha considerado al momento de estudiar la dinámica de retracción de filamentos y formación de gotas.

En resumen, con esta técnica se obtienen filamentos reproducibles de longitud finita, apoyados sobre un sustrato, y con líneas de contacto laterales derechas y paralelas. El filamento generado posee entonces, un ancho uniforme, w , y una sección transversal constante, A_f , a lo largo del eje del mismo, la cual depende del diámetro del jet al momento del impacto.

La visualización de los experimentos se realiza mediante dos cámaras ubicadas

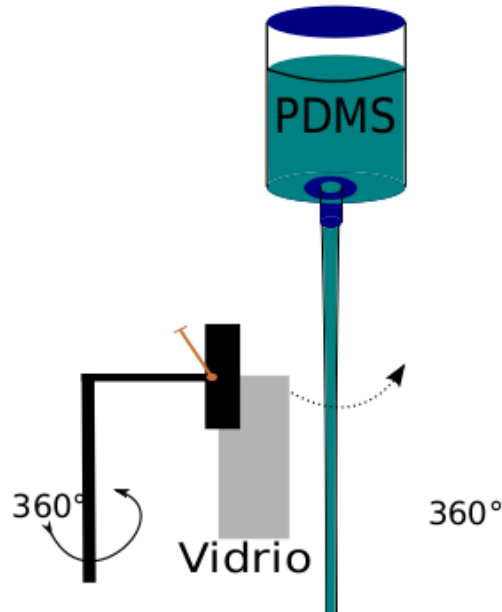


Figura 2.7: Esquema del procedimiento de obtención de filamentos

perpendicularmente una con la otra. Esta disposición permite obtener en simultáneo imágenes de la forma de la línea de contacto (vista superior) y del perfil de altura del filamento (vista lateral). La visualización superior (Fig. 2.8(a)) se realiza con una cámara JAI CV-M50, mientras que las tomas laterales (Fig. 2.8(b)) se realizan mediante una cámara Basler GenCal con una lente Ricoh (50 mm ; $1 : 1,4$). Las imágenes son obtenidas de manera automática por dos programas independientes que permiten modificar la tasa de captura en función de los requerimientos de cada experimento. Típicamente, se toman una o dos imágenes por segundo.

Para poder obtener información cuantitativa de las imágenes, ya sea medir la altura máxima del filamento o la posición del frente, es necesario vincular el tamaño de píxel con la escala de laboratorio. La calibración es llevada adelante mediante una esfera sólida de 4 mm que permite obtener la relación de píxeles por unidad de longitud. Cada cámara se calibra independientemente en función de la amplificación utilizada en cada caso (las escalas correspondientes pueden verse en la Fig. 2.8).

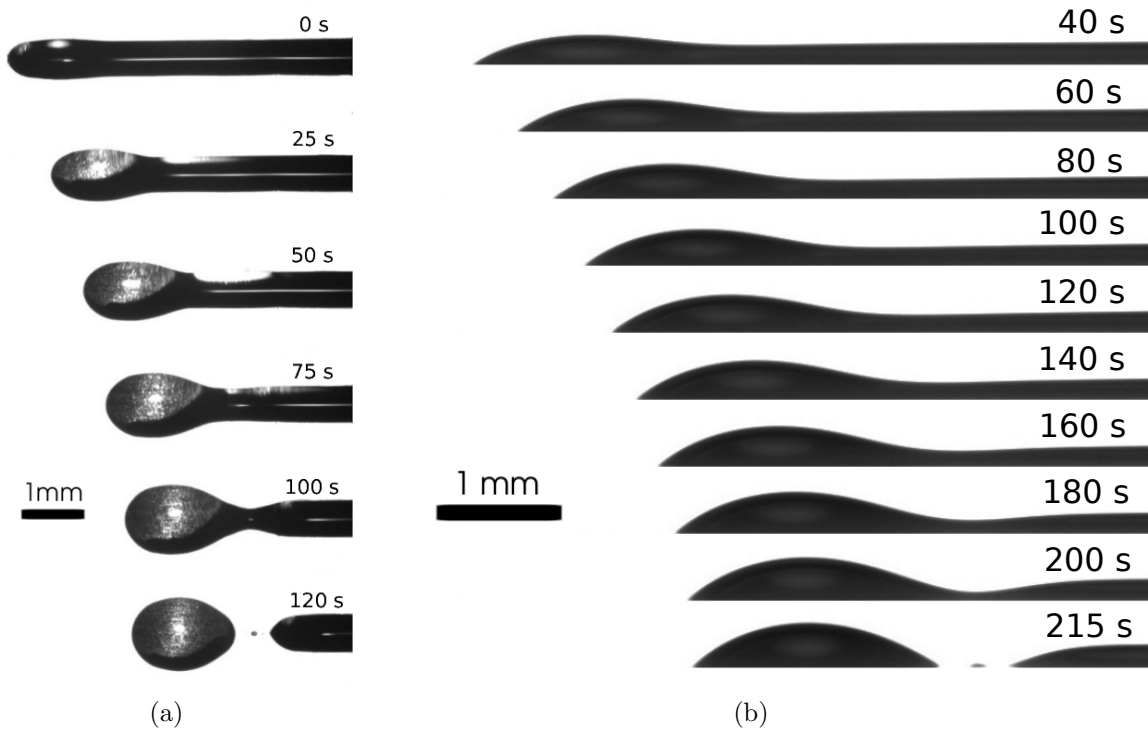


Figura 2.8: Retracción de dos filamentos diferentes (a) vista superior, (b) vista lateral. La diferencia temporal de la evolución se debe a la diferencia de anchos iniciales.

2.4. Medición de ángulos de contacto

En esta tesis se hace una descripción detallada de la mojabilidad del sistema sólido-líquido midiendo el ángulo de contacto mediante los dos métodos que se detallan a continuación.

2.4.1. Método refractivo

Es un método indirecto de medición del ángulo de contacto, θ , que permite obtener el ángulo en todo punto de la línea de contacto [111]. Por esta razón, es muy útil cuando θ no es constante a lo largo de dicha línea [84].

Se basa en hacer incidir un haz de luz láser (He-Ne) sobre la gota, de forma perpendicular al sustrato, y medir la deflexión del mismo sobre una pantalla (Fig. 2.9(a)).

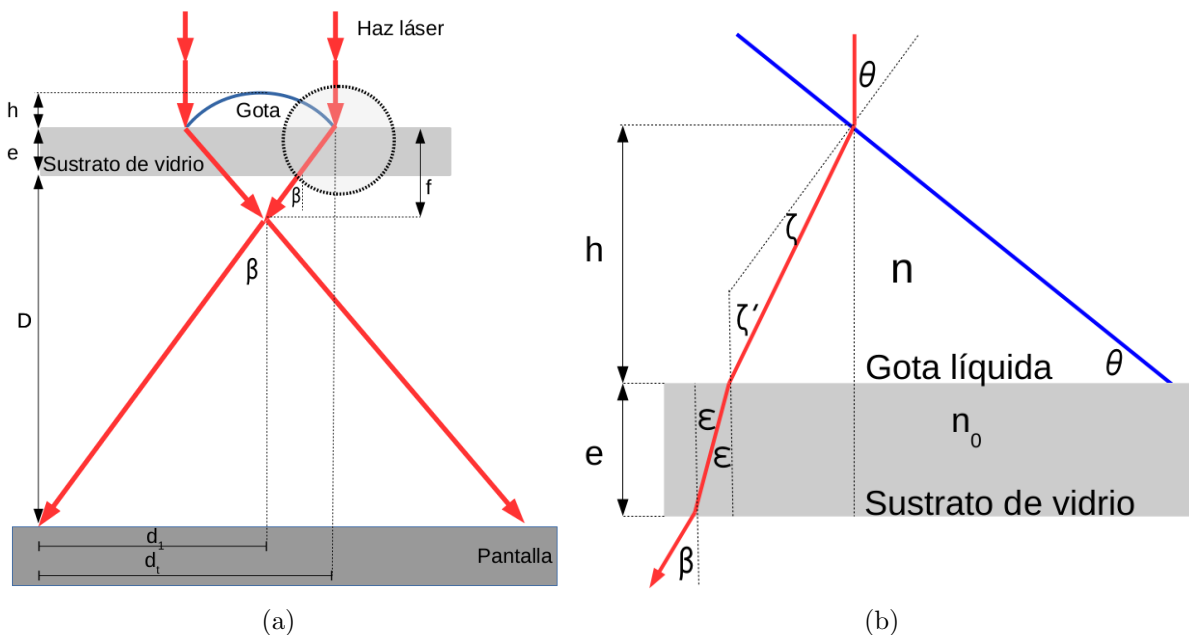


Figura 2.9: (a) Esquema de la incidencia de un haz láser sobre una gota. (c) Ampliación de la zona marcada en (a) mostrando la interacción luz-gota-sustrato.

Una imagen característica de lo obtenido para una gota circular se muestra en la Fig. 2.10. La parte externa de la región iluminada corresponde a la máxima refracción. El círculo oscuro interno corresponde simplemente una moneda que se puso sobre la pantalla que cumple tanto la función de obturador (para evitar la saturación de la cámara por exceso de iluminación) como de referencia para determinar la escala (relación entre el número de píxeles y la unidad de longitud).

El haz incidente debe ser perpendicular al sustrato y tener una sección transversal algo mayor que el área de la base de la gota. Tal como se ve en la Fig. 2.9(b), dicho haz sufre los efectos de la ley de Snell al pasar del aire a la gota, de la gota al sustrato y al salir del sustrato. La deflexión total acumulada es la suma de las deflexiones parciales, y ésta representa es el parámetro a medir en una pantalla lo suficientemente grande y alejada del sustrato.

En la Fig. 2.9(b) se muestran las deflexiones que sufre un haz al penetrar primero en la gota, luego en el sustrato y finalmente al salir del mismo. Aplicando la ley de Snell en

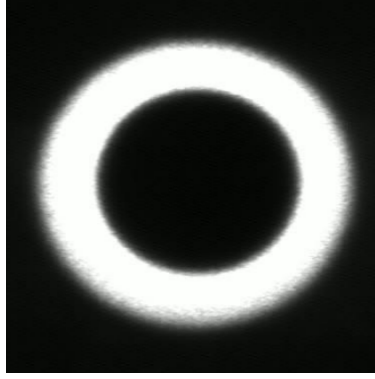


Figura 2.10: Imagen de la luz refractada por la gota sobre la pantalla. El círculo negro interior corresponde a una moneda cuya medida se utiliza para calibrar la escala de longitud.

la interface líquido–gas se tiene

$$\sin \theta = n \sin \zeta, \quad (2.6)$$

donde n es el índice de refracción del líquido. Además, se tiene $\theta = \zeta + \zeta'$, de modo que

$$\sin \theta = n \sin(\theta - \zeta'), \quad (2.7)$$

de donde puede despejarse θ en la forma,

$$\tan \theta = \frac{-n \sin \zeta'}{1 - n \cos \zeta'}, \quad (2.8)$$

Por otro lado, la ley de Snell en la interfase líquido–sustrato y sustrato–aire conduce a

$$n \sin \zeta' = n_0 \sin \varepsilon = \sin \beta, \quad (2.9)$$

donde n_0 es el índice de refracción del sustrato.

Combinando las Ec. (2.8) y (2.9) se obtiene la expresión

$$\tan \theta = \frac{-\sin \beta}{1 - (n^2 - \sin^2 \beta)^{1/2}}, \quad (2.10)$$

donde $\beta = \arctan(d_1/D)$ (ver Fig. 2.9(a)). La deflexión total se obtiene a partir de la zona

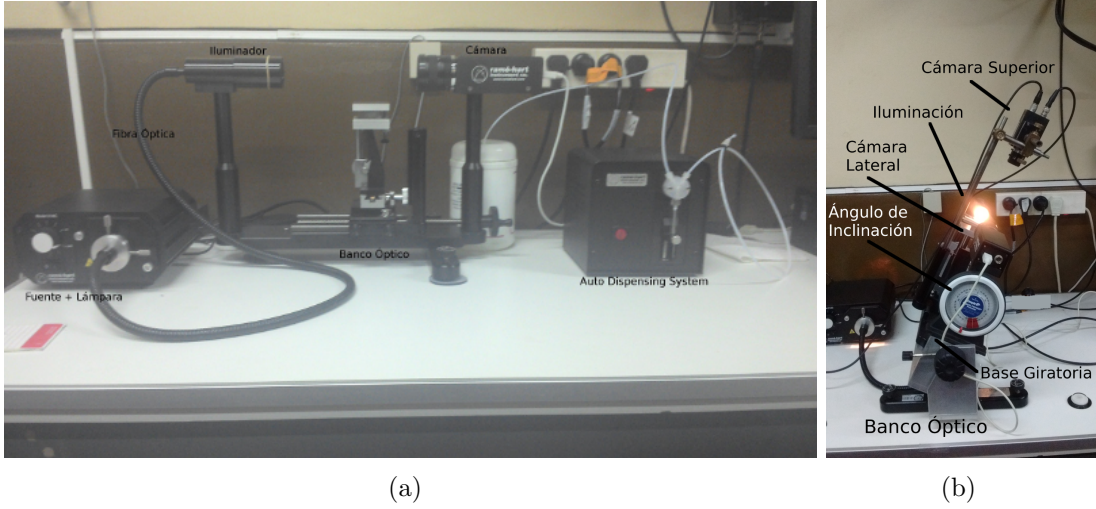


Figura 2.11: Goniómetro Ramé-Hart 250 equipado con sistema automático de control de volumen 100-22. (a) Sistema para visualización lateral. (b) Sistema para visualización superior

iluminada en la Fig. 2.10 y es la suma de las deflexiones parciales $d_t = D \tan \beta + e_s \tan \varepsilon + h \tan \zeta'$, que puede ser aproximada por $d_t \approx D \tan \beta = d_1$ si la distancia pantalla sustrato es suficientemente grade, tal que $D \gg e_s$ y $D \gg h$. Finalmente, es posible obtener un valor aproximado suficientemente preciso de θ midiendo las distancias d_1 y D (ver Fig. 2.9(a)).

Este método presenta la limitación de poder ser aplicado solamente cuando los sustratos son transparentes y se encuentran de manera horizontal, así como para gotas cuya superficie de apoyo no supere la sección transversal del láser. Además, las deflexiones de los rayos deben ser máximas sobre las líneas de contacto y este método no sirve para casos muy oleofóbicos. Cuandolas condiciones se satisfacen, es posible relacionar el borde luminoso de la Fig. 2.10 con el ángulo de contacto mediante la Ec. (2.10). Esta técnica es de gran utilidad para determinar la variación de $\theta(\varphi)$ en gotas de base no circular como las que resultan de la fragmentación de un filamento.

2.4.2. Método de sombras: Goniómetro

Este es un método directo que se basa en el análisis de la forma de la superficie libre del líquido que emplea un goniómetro marca Ramé-Hart modelo 250-F4 (Fig. 2.11)

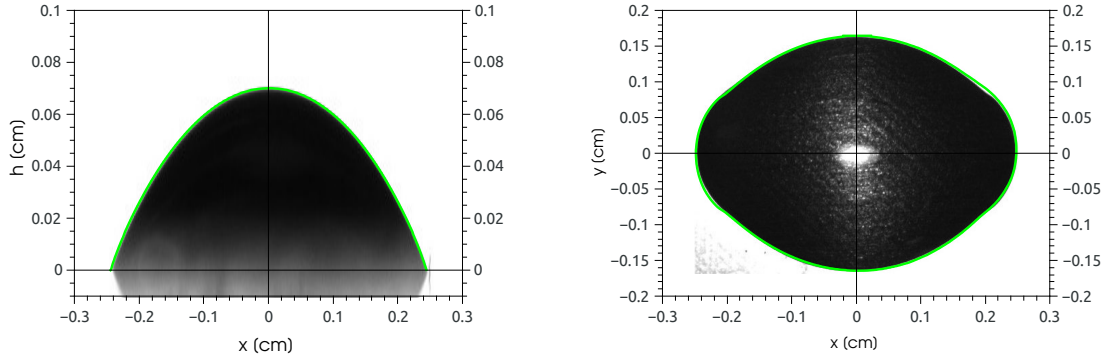


Figura 2.12: Gota resultante de la fragmentación de un filamento. (a) Vista lateral y perfil de altura digitalizado. (b) Vista superior y línea de contacto digitalizada.

operado por medio del software *DropImage Advance v2.7*.

Debido a la precisa alineación proporcionada por el banco óptico, se obtienen imágenes de las gotas con un muy buen contraste (Fig. 2.12). A partir de ellas, el software construye el perfil de altura de la gota, haciendo uso de un algoritmo de optimización para obtener una resolución sub-píxel, que permite posteriormente calcular el ángulo de contacto.

Para el cálculo del ángulo de contacto, el equipo cuenta con diferentes métodos dependiendo de qué porción del perfil de altura se utiliza. La diferencia entre los métodos radica en la técnica utilizada para la aproximación del perfil. El primero de los métodos utiliza la ecuación de Laplace para aproximar el perfil de altura completo. En el segundo, se usa la aproximación lineal de los puntos cercanos al punto de contacto. Finalmente, el tercero hace la extrapolación con una secante en los extremos de la gota, y el cuarto lo hace con un círculo en cada extremo de la gota.

De los métodos posibles, el seleccionado para las mediciones en este trabajo fue el de los círculos. Se eligió este método porque según el fabricante del equipo es el más preciso de los disponibles para el rango de ángulos que aquí se midieron (aprox. de 20° a 60°). El principio fundamental del método se basa en tomar entre 50 y 100 píxeles de cada región de contacto entre líquido y sustrato, hallar mediante cuadrados mínimos el círculo que mejor aproxima cada región y calcular el ángulo en el punto de intersección entre dicho círculo y el sustrato. Dado que el método trabaja localmente para calcular cada ángulo de contacto,

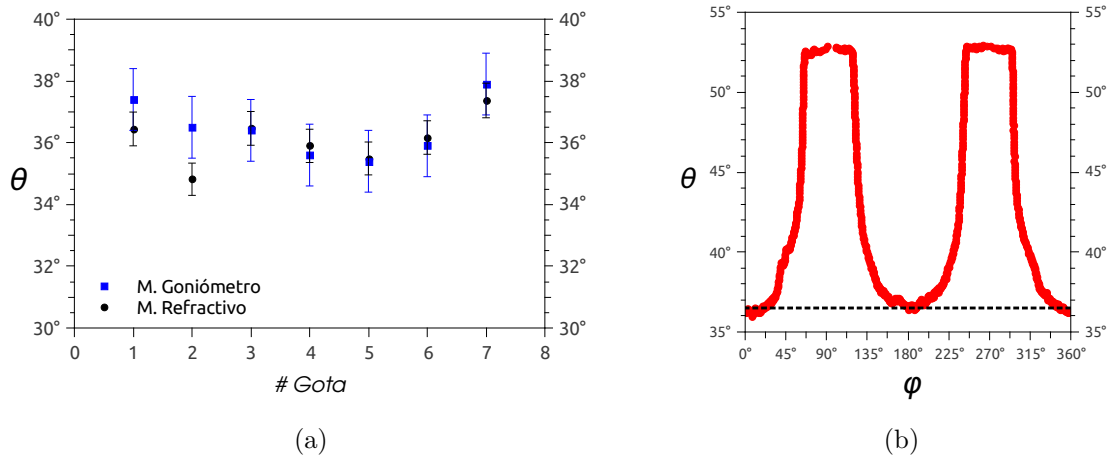


Figura 2.13: (a) Comparación entre los métodos de sombra (goniómetro) y de refracción para los ángulos de contacto medidos en una serie de gotas. (b) Ángulo de contacto, θ , en la periferia de una gota ($0^\circ < \varphi < 360^\circ$) medido con el método refractivo.

nos permite utilizarlo para la medición del ángulo de contacto en el extremo del filamento .

El software, además de calcular el ángulo de contacto, permite exportar el perfil digitalizado a partir de la imagen para ser utilizado externamente. Esto permite combinar el perfil digitalizado con la imagen de la gota (Fig. 2.12), donde ya se ha transformado a la escala de laboratorio.

2.4.3. Comparación entre el método refractivo y el de sombras

El objetivo principal de esta sección es presentar una comparación entre los resultados obtenidos con ambos métodos para un mismo experimento. De esta manera, es posible establecer ventajas y desventajas de cada uno en términos de la precisión de la medición. Esto es fundamental para determinar la equivalencia entre ambos, dado que serán aplicados de manera independiente según las necesidades de cada caso.

Para comparar ambos métodos se tomaron las 7 gotas resultantes de la ruptura de un filamento y se les midieron los ángulos de contacto sobre el eje del mismo. La Fig. 2.13(a) muestra estos resultados donde los valores obtenidos por cada método son coincidentes dentro del error de medición de cada uno.

El método refractivo permite medir simultáneamente el ángulo de contacto a lo largo de toda la periferia de la gota, $\theta(\varphi)$, como se puede ver en la Fig. 2.13(b) para la gota #1 de la Fig. 2.13(a), donde la línea de puntos corresponde al valor que se reportó dicha figura. En cambio, el método de sombras solo permite obtener el ángulo de contacto en dos puntos diametralmente opuestos. Además, en el caso de gotas resultantes de un filamento, no puede ser utilizado para medir el ángulo en la dirección transversal debido a que las otras gotas bloquean o perturban la imagen. Por otro lado, es el método de sombras el que puede usarse en los extremos de los filamentos.

El método refractivo será aplicado solamente a gotas estáticas sobre un plano horizontal, mientras que el método de sombras será utilizado en gotas estáticas sobre planos inclinados, y en casos dinámicos como gotas con variación de volumen y retracción de filamentos.

Capítulo 3

Interacción líquido-sustrato

Con el objetivo de caracterizar en detalle la mojabilidad del sistema líquido-sustrato utilizado, se midió el ángulo de contacto tanto en situaciones estáticas como dinámicas de la línea de contacto de gotas de PDMS sobre los sustratos descritos en la Sec. 2.2. Estas mediciones ponen de manifiesto los efectos producidos por la histéresis del ángulo de contacto, permitiendo así avanzar a casos con otras geometrías más complejas, tales como los filamentos líquidos descritos en la Sec. 2.3.

La caracterización de la histéresis del ángulo de contacto puede hacerse a partir de dos enfoques diferentes, uno estático y otro dinámico. En el enfoque estático, los ángulos son medidos cuando el sistema ha alcanzado un estado de equilibrio y la línea de contacto ya no se mueve. A tal efecto, se mide el ángulo de contacto estático, θ , y el eventual desplazamiento, Δx , que ha realizado la línea de contacto para alcanzar dicho ángulo de equilibrio. Para estas mediciones, se utilizaron tanto gotas sobre un sustrato horizontal con variación de volumen, como así también gotas con volumen constante sobre sustratos con inclinación variable. Por el contrario, en el enfoque dinámico se relaciona el valor del ángulo de contacto dinámico, ϑ , con la velocidad de desplazamiento de la línea de la línea de contacto, v_{lc} , en cada punto de ésta. En este trabajo se utilizó la técnica de variación continua del volumen de la gota.

3.1. Histéresis estática del ángulo de contacto

3.1.1. Método de variación del volumen

A través de la variación del volumen de gotas depositadas sobre sustratos horizontales es posible analizar los parámetros geométricos que caracterizan su forma en el estado de equilibrio. Para que estos estados sean alcanzados, la incorporación o quita de pequeñas cantidades de líquido debe realizarse de manera lenta, a fin de asegurar estados intermedios cuasi-estáticos. De esta forma, la gota tendrá siempre una base circular y bastará con medir el ángulo de contacto, θ , y el desplazamiento, Δx (independientemente de cuál sea el punto de la línea de contacto, dada la simetría de revolución). Específicamente, se busca caracterizar la interacción entre el líquido y el sustrato mediante la relación existente entre θ y Δx .

Los pulsos de inyección y extracción de volumen tienen 1 s de duración con un flujo medio de $Q = \pm 1 \mu l/s$, los que determinan variaciones de volumen $\Delta V = 1 \mu l$. El volumen inicial de las gotas utilizadas es $V_0 = 25 \mu l$, y el tiempo de relajación esperado antes de medir el ángulo es aproximadamente de 15 s. La viscosidad de la gota es $\mu = 20$ Poise.

En el momento inicial, $t = 0$, se tiene una gota estática de volumen V_0 con un ángulo de contacto $\theta = 56^\circ$, al cual corresponde un desplazamiento nulo de la línea de contacto ($\Delta x = 0$). A medida que el volumen aumenta, la gota se derrama lentamente y alcanza sucesivos estados de equilibrio sobre una superficie seca (ya que nunca antes ésta ha sido cubierta por PDMS), hasta alcanzar el volumen máximo $V_{max} = 40 \mu l$. Esto se muestra en la Fig. 3.1 con símbolos azules llenos para θ y huecos para Δx . Puede verse que θ permanece prácticamente constante para estos volúmenes, mientras que Δx aumenta.

Luego de este estado inicial, se extrae líquido de la gota hasta que el volumen alcance un mínimo, $V_{min} = 10 \mu l$ ($A \rightarrow B$ en la Fig. 3.1). Finalmente, se agrega líquido aumentando el volumen ($B \rightarrow A$) hasta que éste alcance nuevamente el valor V_{max} . Puede

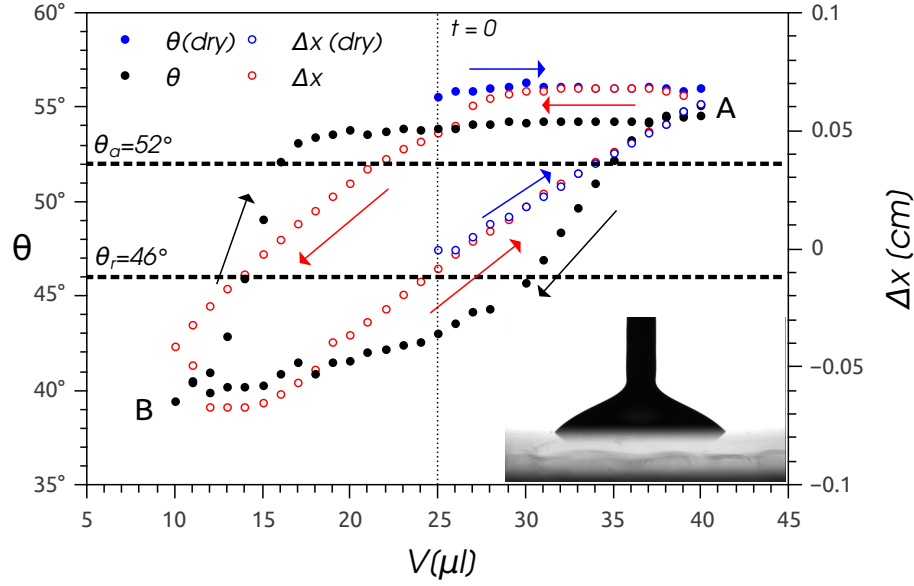


Figura 3.1: Ángulo de contacto, θ , y desplazamiento de la línea de contacto, Δx , en función del volumen de la gota, V .

verse que tanto $\theta(V)$ (círculos sólidos negros) como $\Delta x(V)$ (círculos huecos rojos) forman ciclos de histéresis, dado que parten y llegan al punto A recorriendo un camino para ir de A a B y otro diferente para ir de B a A. Para el caso de $\theta(V)$ el ciclo es recorrido en sentido horario, mientras que para $\Delta x(V)$ lo es en sentido antihorario.

A fin de comprender lo que sucede localmente en la línea de contacto, resulta interesante ver el comportamiento de θ en función de Δx , empleando a V como un parámetro de correlación (ver Fig. 3.2). En esta figura no se ha considerado la rama de acceso al ciclo (símbolos azules $V_0 \rightarrow V_{max}$ en la Fig. 3.1), sino sólo el ciclo que se recorre para $V_{max} \rightarrow V_{min} \rightarrow V_{max}$.

Se puede observar un par de ángulos relevantes, a saber, los valores máximo y mínimo que puede adoptar θ para alcanzar algún estado de equilibrio estático. En nuestro caso, estos ángulos son $\theta_{min} = 40^\circ$ y $\theta_{max} = 55^\circ$.

Dentro de este rango se puede ver en la Fig. 3.2 cómo la línea de contacto se desplaza hacia afuera (avanza) cuando θ aumenta por encima de 52° para luego alcanzar un

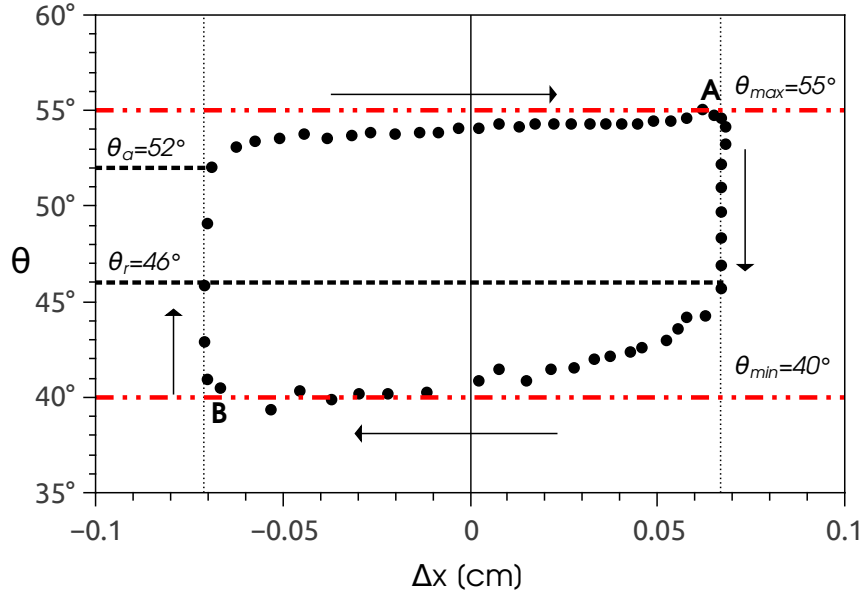


Figura 3.2: Ángulo de contacto, θ , en función del desplazamiento de la línea de contacto, Δx . Las líneas de rayas y puntos (rojas) marcan los límites de la región de posibles estados de equilibrio (θ_{min} y θ_{max}). Las líneas de rayas (negras) delimitan la región de no desplazamiento (θ_r y θ_a).

nuevo estado de equilibrio con el mismo $\theta \approx 52^\circ$. De manera análoga, la línea de contacto se mueve hacia adentro (retrocede) cuando θ disminuye por debajo de 46° . A estos ángulos críticos que limitan la región sin desplazamiento de la línea de contacto se los denomina ángulo de contacto de avance, $\theta_a = 52^\circ$, y ángulo de contacto de retroceso, $\theta_r = 46^\circ$. Como se verá más adelante, éstos son también muy importantes en la relación dinámica entre el ángulo de contacto dinámico y la velocidad de la línea de contacto.

Los cuatros ángulos característicos obtenidos mediante este análisis del ciclo estático de histéresis permiten determinar tres regiones con dos comportamientos distintos. En una de las regiones, $\theta_r < \theta < \theta_a$, se observan modificaciones apreciables de la forma de la gota sin desplazamiento de la línea de contacto. En las otras dos regiones, $\theta_a < \theta < \theta_{max}$ y $\theta_{min} < \theta < \theta_r$, las modificaciones de la forma de la gota son más leves y son concomitantes con desplazamientos no nulos de la línea de contacto.

3.1.2. Método de inclinación del sustrato

Para analizar los efectos debidos a la inclinación del sustrato en la forma de equilibrio estático de la gota, se montó el goniómetro sobre una base rotatoria que permite inclinarlo respecto de la horizontal. La inclinación del instrumento (junto con el sustrato donde se deposita la gota) se realiza en pasos sucesivos de $\Delta\alpha = 2,5^\circ$ hasta un valor máximo, α_{max} . Este valor debe ser menor que un cierto ángulo, α_{crit} , por encima del cual la gota comenzaría a deslizar. En nuestro caso encontramos que $\alpha_{crit} \approx 26^\circ$.

Con esta metodología, el ciclo de histéresis surge de la siguiente secuencia para α : $0^\circ \rightarrow \alpha_{max} \rightarrow 0^\circ \rightarrow -\alpha_{max} \rightarrow 0^\circ \rightarrow \alpha_{max}$, la cual se muestra en la Fig. 3.3. Las cinco ramas de inclinación se han numerado de manera creciente, mientras que los puntos extremos se han nombrado con las letras A, B, C, D y E.

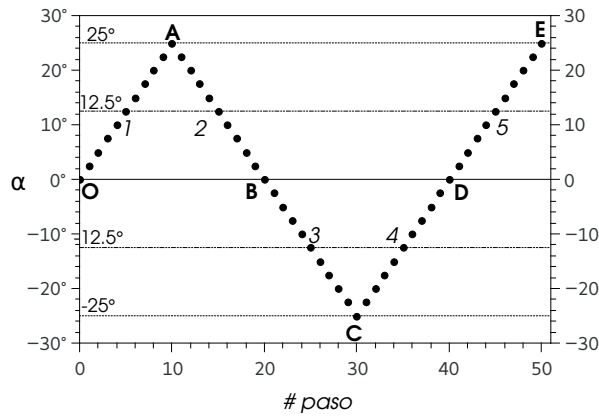


Figura 3.3: Ángulo de inclinación, α , en función del número de pasos para $\alpha_{max} = 25^\circ$. El ciclo completo abarca: $0^\circ \rightarrow 25^\circ \rightarrow 0^\circ \rightarrow -25^\circ \rightarrow 0^\circ \rightarrow 25^\circ$. Cada paso corresponde a $\Delta\alpha = 2,5^\circ$. Los números y letras corresponden a las ramas y sus puntos extremos, respectivamente.

En los experimentos se miden las posiciones de la línea de contacto y los ángulos de contacto en los puntos extremos del perfil de altura en el plano xz , tanto a derecha, (x_d, θ_d) , como a izquierda, (x_i, θ_i) , (ver Fig. 3.4). Nótese que (x_d, θ_d) corresponden a la zona inferior (superior) para $\alpha > 0$ ($\alpha < 0$), y viceversa para (x_i, θ_i) .

El ángulo de contacto inicial de la gota en el punto O, θ_0 , depende de la metodología empleada para depositarla sobre el sustrato. Luego que una aguja conectada a un

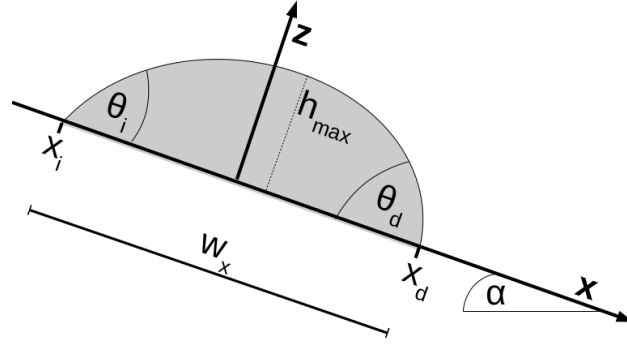


Figura 3.4: Esquema de la sección transversal de una gota, sobre un plano inclinado, en el plano vertical de simetría.

dispensador automático de volumen genera la gota, ésta alcanza el equilibrio luego de derramarse sobre el sustrato por lo que θ_0 se encuentra en el rango $\theta_a < \theta_0 < \theta_{max}$. Usualmente, $\theta_0 \approx \theta_{max}$, pero si luego de depositar la gota se extrae algo de volumen de la misma, pueden alcanzarse valores menores de θ_0 . A continuación presentaremos los ciclos de histéresis obtenidos para diferentes combinaciones de α_{max} y θ_0 .

Consideremos el caso inicial con $\theta_0 = \theta_{max} = 55^\circ$, donde la gota es sometida a un ciclo con $\alpha_{max} = 25^\circ$. La Fig. 3.5(a) muestra los desplazamientos observados a izquierda, Δx_i (cuadrados), y a derecha, Δx_d (círculos), respecto de sus posiciones originales para $\alpha = 0^\circ$. La precisión con la cual son medidos estos desplazamientos es de ± 1 pixel que, de acuerdo a la configuración óptica utilizada, corresponde a $\pm 11 \mu m$.

A través de las variaciones de α presentadas en la Fig. 3.3, se obtiene un ciclo para Δx_i (cuadrados rojos) y Δx_d (círculos azules) como se muestra en la Fig. 3.5(a). Paralelamente, en la Fig. 3.5(b), puede verse la variación de los ángulos de contacto θ_i (cuadrados rojos) y θ_d (círculos azules) para la misma variación de α . Estos ciclos se forman por la secuencia que une los puntos ABCDE, mientras que la rama OA corresponde al ingreso al ciclo y depende fuertemente de las condiciones iniciales.

Siguiendo la metodología de la sección anterior, las gráficas de la Fig. 3.5 pueden vincularse utilizando ahora α como parámetro de correlación. El resultado obtenido se presenta en la Fig. 3.6, donde pueden observarse claramente propiedades similares al ciclo de

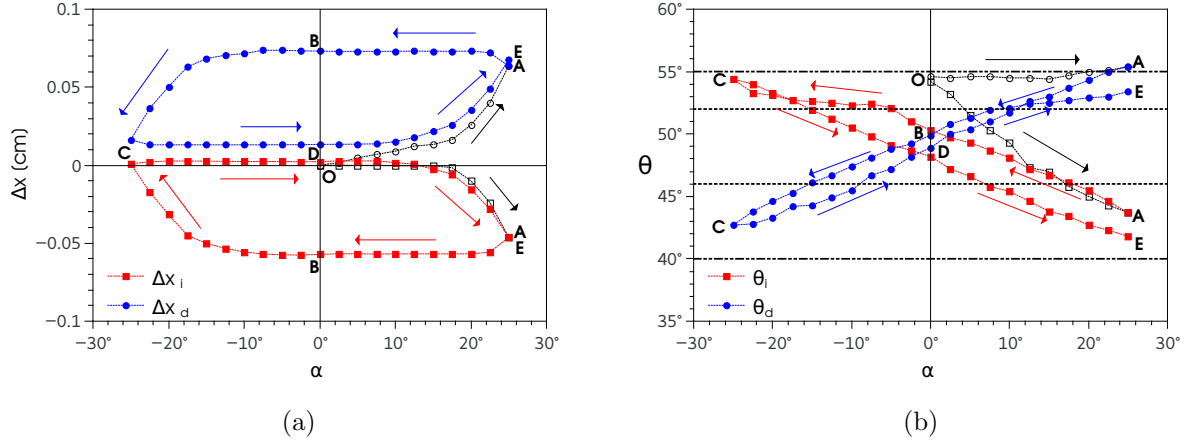


Figura 3.5: Ángulo máximo de inclinación: $\alpha_{max} = 25^\circ$ y ángulo de contacto inicial: $\theta_0 = 55^\circ$. (a) Desplazamiento de la línea de contacto Δx_i y Δx_d y (b) Ángulos de contacto θ_i and θ_d en función de α . Las líneas horizontales corresponden a $\theta_r = 46^\circ$ y $\theta_a = 52^\circ$ (puntos) y $\theta_{min} = 40^\circ$ y $\theta_{max} = 55^\circ$ (puntos y guiones). El volumen de la gota es $V = 0,657a^3 = 2,17 \text{ mm}^3$.

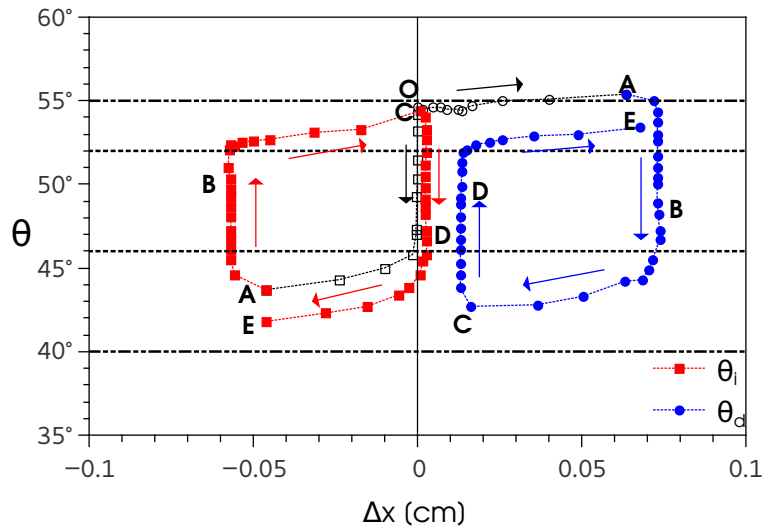


Figura 3.6: Ángulos de contacto, θ_i and θ_d , en función del desplazamiento de la línea de contacto, Δx_i y Δx_d , para $\alpha_{max} = 25^\circ$ y $\theta_0 = 55^\circ$. Las líneas horizontales corresponden a $\theta_r = 46^\circ$ y $\theta_a = 52^\circ$ (puntos) y $\theta_{min} = 40^\circ$ y $\theta_{max} = 55^\circ$ (puntos y guiones).

histéresis estático obtenido por variación de volumen, V (ver Fig. 3.2).

Mediante la variación de volumen de la Sección 3.1.2 se puede realizar un solo ciclo de histéresis, dado que el comportamiento de los extremos derecho e izquierdo del perfil de altura en el plano xz son equivalentes debido a la simetría de revolución del problema para el plano horizontal. Aquí se logran construir simultáneamente dos ciclos, uno para el extremo derecho y el otro para el izquierdo. A pesar de estas diferencias, ambos métodos muestran una zona de no desplazamiento de la línea de contacto (con variación de θ), y dos regiones donde existe desplazamiento antes de lograr el equilibrio, donde θ varía monótonamente. Un hecho que resulta destacable es que los valores de los ángulos que limitan las diferentes regiones, a saber θ_{min} , θ_r , θ_a y θ_{max} , son los mismos sin importar la metodología de construcción del ciclo. De esta manera, se evidencia que la naturaleza del fenómeno de histéresis es de carácter local, y que depende sólo de la interacción punto a punto del líquido con el sustrato.

Para evaluar los efectos producidos por el ángulo de contacto inicial, se ha realizado un ciclo equivalente al anterior, pero con menor $\theta_0 = 48^\circ$ y el mismo $\alpha_{max} = 25^\circ$. Los resultados presentados en la Fig. 3.7(a) muestran que el rango de variación de Δx a lo largo del ciclo disminuye significativamente respecto del caso anterior (de $\approx 0,06$ cm a $\approx 0,01$ cm), mientras que las variaciones de θ son solamente un poco menores y mayoritariamente se encuentran en la región $\theta_r < \theta < \theta_a$. Esto se debe a que los estados de equilibrio alcanzados por la gota, a medida que aumenta α a lo largo de la rama OA, pueden ser alcanzados ajustando θ sin necesidad de desplazar la línea de contacto. Efectos similares han sido reportados en [112].

Cuando θ se aproxima a la región $\theta_a < \theta < \theta_{max}$ la línea de contacto avanza, mientras que si se acerca a la zona donde $\theta_{min} < \theta < \theta_r$ la línea de contacto retrocede. Utilizar una descripción basada en los ángulos en función del desplazamiento de la línea de contacto es muy conveniente para describir el fenómeno de histéresis, y evita descripciones más complicadas basadas en la dependencia con α , tal como que se analizan los resultados experimentales reportados en [36]. Además, hay que notar que el valor de α para el cual θ_d

alcanza θ_a depende de θ_0 . Más aún, los resultados numéricos obtenidos en [113] muestran que dicho α además depende del volumen V de la gota.

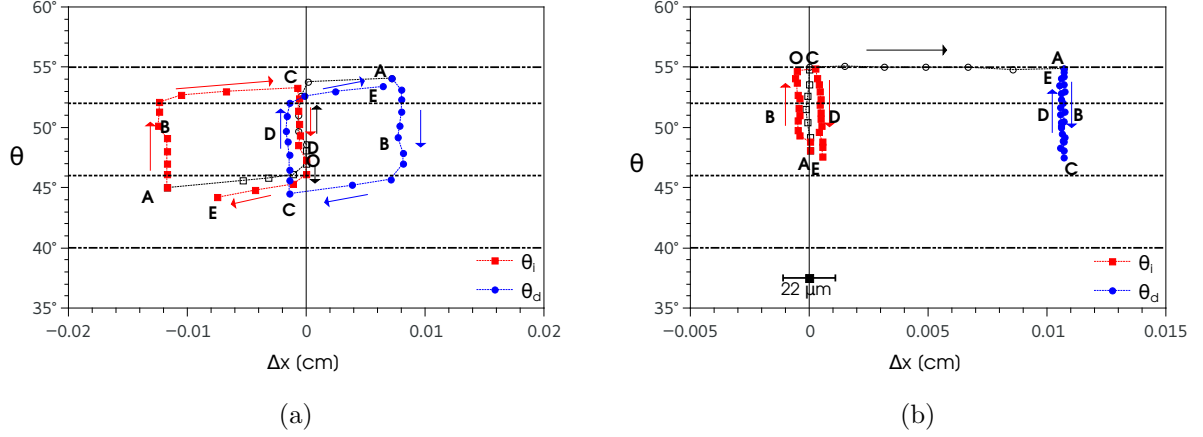


Figura 3.7: Ángulos de contacto, θ_i y θ_d , en función del desplazamiento de la línea de contacto, Δx_i y Δx_d , para: (a) $\alpha_{max} = 25^\circ$ y $\theta_0 = 48^\circ$ ($V = 0,474a^3 = 1,57 \text{ mm}^3$). (b) $\alpha_{max} = 15^\circ$ y $\theta_0 = 55^\circ$. El segmento horizontal en (b) corresponde al error para Δx ($V = 0,519a^3 = 1,72 \text{ mm}^3$).

A fin de determinar los efectos de α_{max} , construimos un tercer ciclo de histéresis. En este caso (ver Fig. 3.7(b)), mantuvimos las mismas condiciones iniciales que en Fig. 3.6, pero redujimos el valor de α_{max} a 15° . Observamos que $\Delta x_d > 0$ solamente a lo largo de la rama inicial OA, mientras que las variaciones de θ_d y θ_i se producen con $\Delta x_d = \Delta x_i = 0$, es decir, sin desplazamiento de la línea de contacto. La razón para este comportamiento es que para pequeños valores de α , los estados de equilibrio pueden ser alcanzados sin necesidad de desplazar la línea de contacto, y simplemente acomodando la forma de la gota.

Los resultados en las Figs. 3.6 y 3.7 muestran que las regiones de transición en el ciclo de histéresis están relacionadas con propiedades intrínsecas de la interacción líquido sustrato y por lo tanto independientes de θ_0 y V .

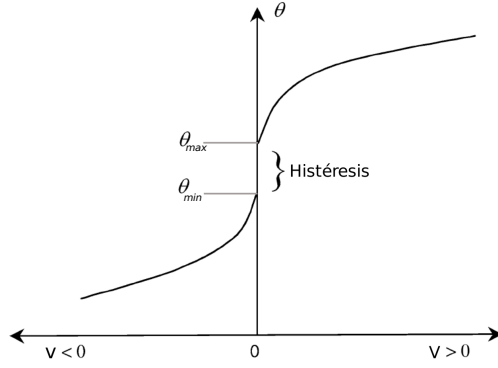


Figura 3.8: Esquema de la dependencia del ángulo de contacto con la velocidad de desplazamiento de la línea.

3.2. Histéresis dinámica del ángulo de contacto

La dinámica de mojado se encuentra determinada por dos parámetros fundamentales, la velocidad de desplazamiento de la línea de contacto y el ángulo en ese punto. La relación entre el ángulo de contacto con la velocidad de la línea depende tanto del módulo como de la dirección del desplazamiento.

A partir de lo observado experimentalmente se reporta en la bibliografía [63, 114] que los ángulos de contacto de avance aumentan a medida que la velocidad de mojado aumenta y que los ángulos de retroceso disminuyen si la velocidad de demojado aumenta. Este efecto se muestra cualitativamente en el esquema presentado en la Fig. 3.8, donde se ha marcado la región de histéresis estática y sus límites (θ_{max} y θ_{min}). Los diferentes modelos presentados en la Sec. 1.1.2 son los más utilizados para representar este comportamiento.

Los valores específicos para el sistema sólido-líquido se obtienen con una metodología experimental similar a la que se describió en la Sec. 3.1.1. Se incorpora y extrae volumen de la gota con el mismo caudal $Q = 1 \mu l/s$, pero en este caso los pulsos son más largos y duran $\Delta t = 30 s$ generando una variación de volumen de $\Delta V = \pm 30 \mu l$ (línea de puntos en las Figs. 3.9 y 3.10) excepto para la rama inicial (ingreso al ciclo), donde la duración es de $\Delta t = 15 s$, generando un aumento de volumen de V_0 a V_{max} ($\Delta V = 15 \mu l$).

Dado que el interés de esta sección radica en los efectos dinámicos, se midieron

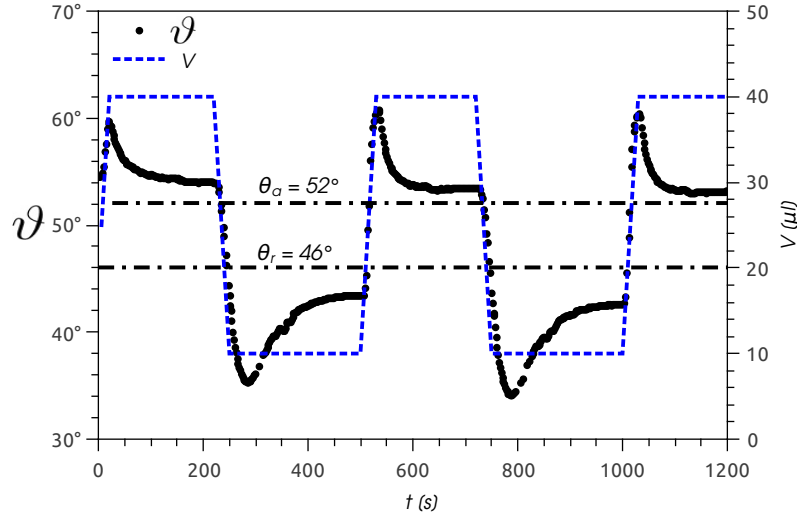


Figura 3.9: Ángulo de contacto en función del tiempo para incorporación continua de volumen.

tanto el ángulo de contacto en función del tiempo, $\vartheta(t)$, como el desplazamiento de la línea de contacto, $\Delta x(t)$, desde que comienza la variación de volumen hasta que la gota alcanza el equilibrio ($t \sim 200$ s). Estos resultados pueden verse en las figuras 3.9 y 3.10 junto con la variación de volumen de la gota.

Resulta interesante notar cómo, durante los procesos de incorporación o extracción de líquido de la gota, ϑ varía en fase con V mientras que Δx presenta algún retraso. Esto se debe a que al variar el volumen, los cambios de forma de la superficie libre se manifiestan rápidamente y, consecuentemente, los del ángulo de contacto. Por otro lado, la línea de contacto no se mueve sino hasta que ϑ alcanza el valor que corresponda según el frente esté avanzando ($> \theta_a$) o retrocediendo ($< \theta_r$).

A partir de los resultados hallados para $\Delta x(t)$, se puede obtener numéricamente la velocidad de la línea de contacto, $v_{lc}(t) = d\Delta x/dt$. Luego, utilizando al tiempo como parámetro se puede ver cómo varía ϑ en función de v_{lc} . El resultado de este procedimiento se representa en la Fig. 3.11 con símbolos huecos, quedando en evidencia que el rango de ϑ donde $v_{lc} = 0$ se encuentra acotado por los ángulos característicos hallados en el caso estático (Sec. 3.1.1 y 3.1.2). De esta manera, se confirma que la metodología utilizada para

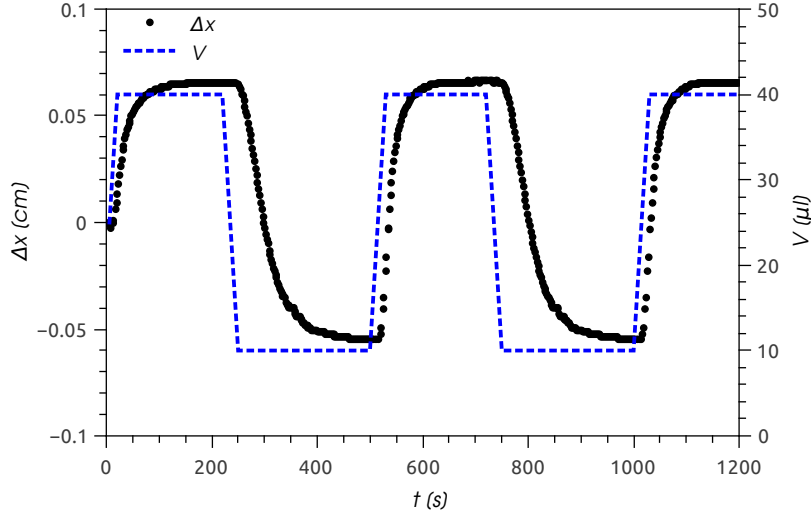


Figura 3.10: Desplazamiento de la línea de contacto en función del tiempo para incorporación continua de volumen.

determinar los ángulos de contacto, tanto estáticos como dinámicos, es correcta para describir la mojabilidad del sistema en estudio.

Es sabido que la velocidad de retracción con la que un líquido puede demojar un sólido posee un valor máximo, y que ésta corresponde a un ángulo de contacto muy próximo a cero [27, 44, 115]. Los resultados aquí obtenidos para la gota en la sección anterior (círculos en la Fig. 3.11) no son capaces de cubrir ampliamente la región para $v_{lc} < 0$, sobre todo para bajos ángulos de contacto. Para salvar esta falencia, procedimos a realizar un experimento independiente que permita obtener información sobre esta zona, particularmente buscando hallar el valor de velocidad máxima de retracción, v_{max} .

El procedimiento desarrollado para hallar v_{max} se basa en sumergir un sustrato, como los descritos anteriormente, dentro de un recipiente con PDMS y extraerlo a una velocidad v_s mayor que v_{max} . Esto genera la formación de un film de PDMS de igual al ancho al sustrato. Cuando éste se detiene, el film comienza a drenar hacia abajo por efectos gravitatorios, de modo que su línea de contacto se desliza con la mayor velocidad posible, y un ángulo de contacto $\vartheta \approx 0^\circ$ [115]. De esta manera, midiendo la posición de este frente de retracción en función del tiempo, es posible obtener la v_{lc} para $\vartheta \approx 0^\circ$, es decir v_{max} . Además, se comprobó

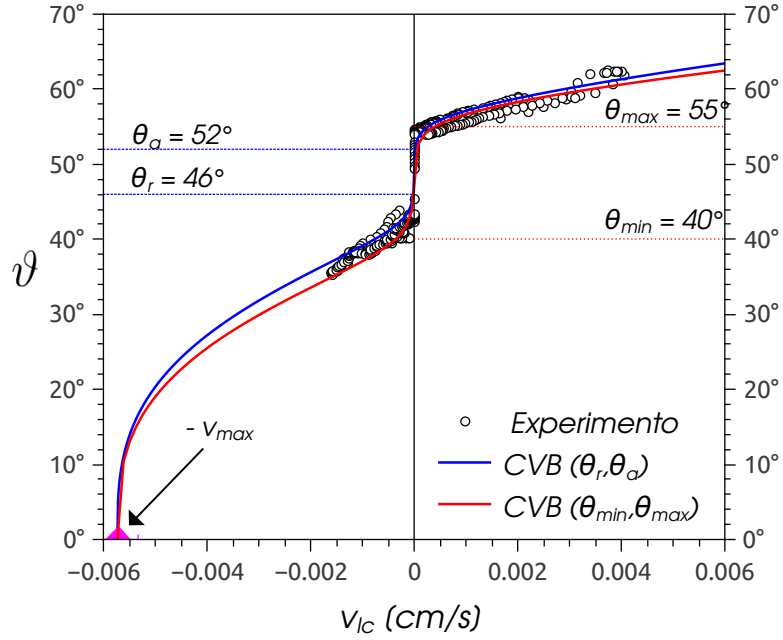


Figura 3.11: Dependencia del ángulo de contacto dinámico, ϑ , con la velocidad de la línea de contacto, v_{lc} .

que v_{max} no depende de la velocidad, v_s , al menos en el rango ($0,033 < v_s < 0,5 \text{ cm/s}$) que permite el instrumento (*dip-coater*). El error cometido en la determinación de la posición del frente de demojado es a lo sumo del 7%, y se produce debido a que el sustrato es transparente y esto genera que los frentes a ambos lados del vidrio sean capturados en la imagen. Finalmente, el valor obtenido es:

$$v_{max} = (5,73 \pm 0,24) \times 10^{-3} \text{ cm/s}. \quad (3.1)$$

Este valor de v_{max} se muestra en color magenta en la Fig. 3.11 para $\theta = 0$, y es de vital importancia para determinar los parámetros que describen la relación $\vartheta(v_{lc})$ como veremos a continuación.

3.2.0.1. Modelo de mojabilidad combinado

Particularmente ni el modelo hidrodinámico (ver Sec. 1.1.2.1) ni el cinético–molecular (ver Sec. 1.1.2.2) contemplan todos los efectos observados experimentalmente. Sobre todo cuando los flujos de mojado y demojado se producen simultáneamente a lo largo de una misma línea de contacto. Por lo tanto, es natural pensar que un modelo que combine tanto los fenómenos moleculares como los de disipación viscosa sea apropiado para determinar la relación entre el ángulo de contacto dinámico, ϑ , y la velocidad, v_{lc} . Dicho modelo fue propuesto anteriormente en [43, 44, 116], pero no ha sido empleado concretamente en experimentos con sustratos reales.

En particular, se considera que el ángulo de contacto microscópico, ϑ_m , en la Ec. (1.6) de la teoría hidrodinámica no es una constante, sino que depende de v_{lc} a través de la Ec. (1.13) del modelo cinético–molecular. Por simple sustitución, esta hipótesis da lugar a la siguiente relación:

$$\vartheta^3 = \arccos^3 \left[\cos \theta_0 - \frac{1}{\Gamma} \sinh^{-1} \left(\frac{v_{lc}}{v_0} \right) \right] + 9 \frac{\mu v_{lc}}{\gamma} \ln \left(\frac{L}{\ell} \right). \quad (3.2)$$

Esta expresión de $\vartheta(v_{lc})$ es una relación constitutiva para la interacción dinámica del líquido con el sustrato. Fue obtenida por primera vez por Petrov [44], y la denominamos *modelo combinado de Cox-Voinov-Blake* (CVB). La misma posee cuatro parámetros indeterminados, a saber θ_0 , v_0 , Γ y ℓ , los cuales caracterizan la mojabilidad del sustrato por el líquido en cuestión.

A partir de este modelo se buscan interpretar los resultados experimentales obtenidos para el movimiento de la línea de contacto (Fig. 3.11). Para ello, se considera en primer lugar que la longitud macroscópica característica, L , corresponde a la distancia capilar:

$$L = a = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}, \quad (3.3)$$

donde g es la gravedad. Además, como las energías de superficie están generalmente asociadas con el coseno del ángulo de contacto (tal como se tiene en la ley de Young), se considera que el coseno del ángulo de contacto de equilibrio, θ_0 , viene dado por un promedio de los cosenos de dos ángulos de contacto característicos del rango de histéresis. Si se toman los ángulos de contacto estáticos de avance y retroceso, θ_a y θ_r respectivamente, se tiene

$$\cos \theta_0 = \frac{\cos \theta_a + \cos \theta_r}{2} \rightarrow \theta_0 = 49,07^\circ. \quad (3.4)$$

Otra posibilidad de elección de ángulos puede ser el par $(\theta_{min}, \theta_{max})$ en lugar de (θ_r, θ_a) , en cuyo caso se obtendría $\theta_0^* = 47,95^\circ$. Sin embargo, esta selección no es mejor cuando se la compara con los resultados experimentales.

Luego, quedan tres parámetros en la Ec. (3.2) a ser ajustados a partir de datos experimentales de la dinámica del mojado/demorado, a saber ℓ , Γ y v_0 . Para la obtención de estos parámetros, se realiza un proceso iterativo de ajuste que relaciona los datos experimentales, el valor de velocidad máxima de retracción y la Ec. (3.2). El primer paso de dicho proceso es obtener un valor de $v_0^{(0)}$ mediante el uso de la Ec. (3.2) y un par de valores iniciales dados de Γ y ℓ , digamos $(\Gamma^{(0)}, \ell^{(0)})$. Además, se emplea la condición $\vartheta(v_{max}) = 0$. Luego, tomando el valor de v_0 igual al obtenido en el paso anterior, $v_0^{(0)}$, se obtienen dos nuevos valores para Γ y ℓ aplicando el método de cuadrados mínimos usando la Ec. (3.2) y los datos experimentales del ciclo dinámico. Con este nuevo par de valores $(\Gamma^{(1)}, \ell^{(1)})$, se obtiene un nuevo valor $v_0^{(1)}$ y así sucesivamente. Luego de algunas decenas de iteraciones, se converge a los valores de las constantes,

$$\begin{aligned} \Gamma &= 69,4455, \\ \ell &= 0,0026535a = 3,94 \times 10^{-4} cm, \\ v_0 &= 2,4511 \times 10^{-6} cm/s, \end{aligned} \quad (3.5)$$

de modo que la curva que mejor ajusta los datos experimentales viene dada por la Ec. (3.2)

con estos parámetros. Dicha curva se muestra con línea azul en la Fig. 3.11, mientras que la línea roja es la correspondiente a haber utilizado θ_0^* en lugar de θ_0 . A pesar de que la diferencia entre ellas no parece demasiada, es más notoria en la zona de demojado. Por esta razón, en lo que sigue, se utilizará la curva con los parámetros de la Ec. (3.5) (curva azul). Con los parámetros obtenidos para el sistema utilizado en este trabajo, se pueden inferir los correspondientes a la cinética molecular. De esta forma, obtenemos

$$\lambda = 5,274 \times 10^{-7} cm, \kappa = 2,171 s^{-1}. \quad (3.6)$$

Es interesante ver que el valor de λ es del mismo orden que aquellos reportados en [44] para el glicerol. Sin embargo, el valor de κ resulta mucho menor que para dichos sistemas, mientras que ℓ es aproximadamente 10 veces más grande. Probablemente, estas diferencias se deban a la alta viscosidad del PDMS en comparación con la del glicerol.

Capítulo 4

Gotas no circulares

En este capítulo se estudiará la forma de gotas de PDMS, estáticas y de base no circular sobre sustratos recubiertos como los descritos en la Sec. 2.2. En este estudio, el hecho de que la base de las gotas no sea circular podrá resultar de dos situaciones experimentales. Por un lado, la gota puede adoptar esta forma cuando el proceso que le da origen es la ruptura de un filamento horizontal, o bien cuando ha sido originalmente una gota de base circular pero el sustrato ha sufrido un cierto ángulo de inclinación α que conduce a alteraciones de su forma. La histéresis cumple un papel fundamental en ambos casos al pretender explicar las formas observadas.

4.1. Gotas sobre sustratos horizontales

En esta sección analizaremos en detalle la forma de las gotas resultantes a partir de la ruptura de un filamento horizontal. La forma de generar y depositar los filamentos presentada en la Sec. 2.3 ha sido descrita en anteriores experimentos en [84, 117]. Luego de que el filamento líquido es capturado y colocado en posición horizontal, éste evoluciona retrayéndose desde sus extremos como se muestra en la Fig. 2.8 (la dinámica de retracción se estudiará en detalle en el Cap. 5). Dicha retracción genera una acumulación de masa en

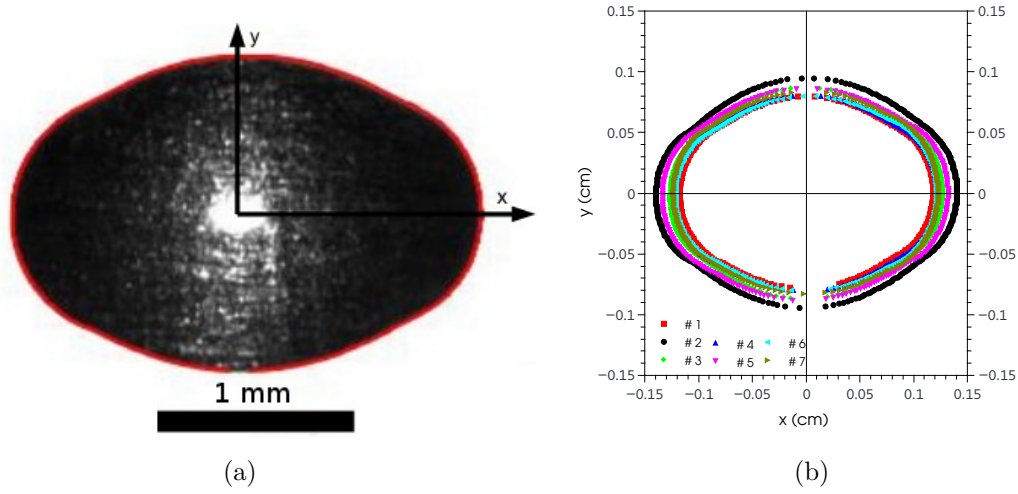


Figura 4.1: Vista superior de una gota final generada a partir de la ruptura de un filamento: (a) Imagen superior de la gota con perfil digital extraído de ella (en rojo). (b) Contornos digitales de las siete gotas formadas a partir del filamento.

el extremo del filamento, formando una cabeza que se desplaza axialmente hacia adentro. Cuando dicha cabeza prácticamente se detiene, un cuello se desarrolla en la parte interior y finalmente se corta. Al cortarse, esta cabeza queda separada del filamento y ajusta su forma dando lugar a una gota final estática de base no circular [90, 117]. Al mismo tiempo, el nuevo extremo del filamento repite el proceso. El número final de gotas que se forma depende del largo y del ancho inicial del filamento, y en general presentan la misma forma y prácticamente el mismo tamaño (ver Fig. 1.3).

Una gota característica obtenida a partir de la fragmentación de un filamento se muestra en la Fig. 4.1(a), junto con la línea de contacto digitalizada obtenida por contraste. En este caso particular, los diámetros máximo y mínimo de la base son $w_x = 0,236 \text{ cm}$ y $w_y = 0,159 \text{ cm}$, respectivamente. El filamento que dio origen a la gota de la Fig. 4.1(a) generó siete gotas distintas. En la Fig. 4.1(b) se muestran las líneas de contacto de todas las gotas del filamento.

Una vista lateral de la misma gota puede verse en la Fig. 4.2(a) conjuntamente con el perfil de altura digitalizado. La vista corresponde a la dirección longitudinal, en el eje del filamento. Lamentablemente no puede obtenerse una imagen en el sentido transversal

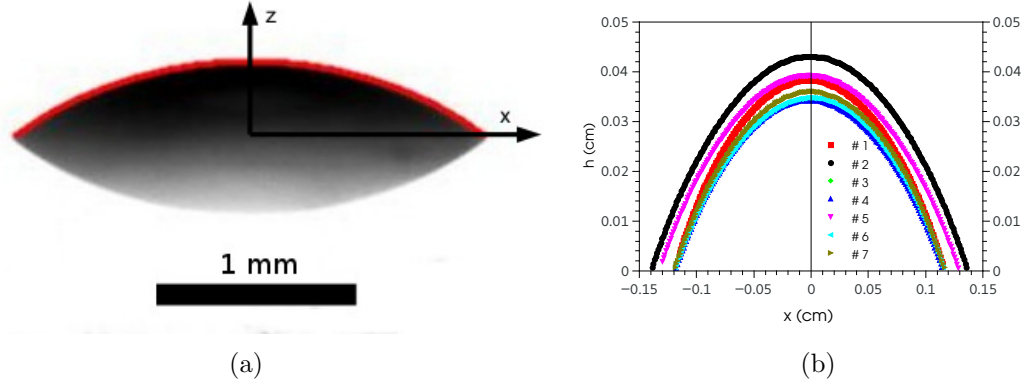


Figura 4.2: Vista lateral de una gota final generada a partir de la ruptura de un filamento: (a) Imagen lateral de la gota con perfil digital extraído de ella (en rojo) (b) Perfiles digitales de las siete gotas formadas a partir del filamento.

por la existencia de otras gotas que bloquean la visualización. La altura máxima, medida en el ápice de la gota, es $h_{max} = 0,038 \text{ cm}$. Los perfiles de altura digitalizados pueden verse en la Fig. 4.2(b) para las mismas siete gotas mostradas en la Fig. 4.1(b).

Dada la naturaleza no axisimétrica de las gotas, no puede calcularse el volumen por la mera integración del perfil longitudinal de altura. En lugar de ello, y debido a que las diferencias de volumen entre gotas no son significativas, puede obtenerse el valor promedio del volumen de las gotas a partir del conocimiento del volumen inicial del filamento. Para este caso particular de siete gotas, se tiene un volumen promedio $\bar{V} = 7,75 \mu\text{l}$. Aunque este dato no es tan relevante para la obtención de las soluciones analíticas que se presentará a continuación, pero sí lo es para las soluciones numéricas.

4.1.1. Soluciones analíticas: Formalismo

Para poder caracterizar la forma de las gotas resultantes, se pretende encontrar una función que represente la superficie libre de las mismas. Para una gota en reposo, el

balance entre la gravedad y el gradiente de presiones puede escribirse como,

$$0 = -\vec{z} - \vec{\nabla} p, \quad (4.1)$$

donde las coordenadas (x, y, z) y la presión p se expresan en unidades de a y γ/a , respectivamente. En la interfaz líquido-gas, $z = h(x, y)$, se satisface la condición de Laplace, esto es

$$p(x, y, z = h) - p_0 = p_{cap}(x, y) = \frac{-\nabla^2 h}{(1 + |\nabla h|^2)^{3/2}}, \quad (4.2)$$

donde $h(x, y)$ es la altura (o espesor) de la gota y p_0 la presión afuera de ella (por ejemplo, aire). A partir de la componente z de la la Ec. (4.1), $\partial p / \partial z = -1$, se tiene que

$$p(x, y, z) = p_0 - z + h(x, y) + p_{cap}(x, y). \quad (4.3)$$

Luego, a partir de las componentes x e y , esto es $\partial p / \partial x = \partial p / \partial y = 0$, se tiene

$$p_{cap}(x, y) + h(x, y) = C, \quad (4.4)$$

donde C es una constante a determinar que representa la presión interna de la gota.

Para el caso de una gota con simetría de revolución, es decir una gota con base circular, el problema estático planteado por las Ecs. (4.2) y (4.4) se encuentra resuelto en la literatura [24]. Sin embargo, no se han hallado soluciones de este tipo cuando no se cumple dicha condición de simetría.

En este caso, se mantendrá la característica asimétrica de la gota, pero se simplificará la ecuación a resolver asumiendo como válida la teoría de lubricación. En esta aproximación, denominada también de onda larga, se requiere de pendientes pequeñas de la superficie libre, es decir $|\nabla h| \ll 1$, por lo que las Ecs. (4.2) y (4.4) dan:

$$-\nabla^2 h + h = C, \quad (4.5)$$

que es una ecuación inhomogénea de Hemholtz. La solución puede ser escrita de la forma $h = C + h_1$, de modo que

$$\nabla^2 h_1 - h_1 = 0, \quad (4.6)$$

y entonces, h_1 es la solución de la ecuación homogénea. El dominio de integración es una superficie sobre el plano xy con un contorno convexo, la línea de contacto. Sobre ella debe cumplirse $h = 0$, y satisfacerse que el ángulo de contacto, dado por $\theta = \partial h / \partial \hat{\mathbf{n}}$ donde $\hat{\mathbf{n}}$ es la normal a la línea de contacto, tenga valores apropiados.

A continuación compararemos las soluciones particulares de la Ec. (4.5) en diferentes sistemas de coordenadas con datos experimentales de la forma de la línea de contacto, los perfiles de altura y del ángulo de contacto en la periferia.

4.1.2. Soluciones analíticas: Coordenadas cartesianas

Un primer acercamiento es usar coordenadas cartesianas teniendo en cuenta que hay dos ejes de simetría perpendiculares en las gotas observadas. Suponiendo que la solución final admite una separación de variables en coordenadas cartesianas en la forma: $h_1 = X(x)Y(y)$, la Ec. (4.6) es

$$\frac{X''}{X} + \frac{Y''}{Y} - 1 = 0. \quad (4.7)$$

Del universo de soluciones posibles, nos restringimos a funciones pares tanto en el eje x como en el eje y , dado que se han observado que las gotas presentan simetría respecto de ambos ejes. Bajo estas condiciones, la solución de la Ec. (4.7) es

$$h_1 = A \cosh(c_1 x) \cosh(c_2 y), \quad (4.8)$$

donde A es una constante a determinar, y c_1 y c_2 deben cumplir la restricción

$$c_1^2 + c_2^2 = 1. \quad (4.9)$$

De este modo, la solución de la Ec. (4.8) es una integral en términos de c_1 con $A(c_1)$. Haremos la hipótesis que existe un valor dominante en la distribución de amplitudes y verificaremos si esta suposición alcanza para describir los experimentos. Por lo tanto, se asume que un solo valor de c_1 es necesario para construir la solución.

Para todos los puntos (x_c, y_c) que forman la línea de contacto, se tiene que $h(x_c, y_c) = h_1(x_c, y_c) + C = 0$. A partir de esta condición se obtiene

$$h_1(x_c, y_c) = A \cosh(c_1 x_c) \cosh(c_2 y_c) = -C, \quad (4.10)$$

que define la forma de la línea de contacto

$$y_c = \frac{1}{\sqrt{1 - c_1^2}} \operatorname{argcosh} \left(\frac{-C}{A \cosh c_1 x_c} \right), \quad (4.11)$$

para valores dados de las constantes A , c_1 y C .

Luego, los anchos máximos (diámetros) de la gota en cada eje, w_x y w_y , pueden obtenerse para $x_c = 0$ e $y_c = 0$, respectivamente. De aquí, las soluciones dadas por la Ec. (4.10) conducen a

$$A \cosh(c_2 w_y) = A \cosh(c_1 w_x) = -C, \quad (4.12)$$

que genera la restricción

$$\frac{c_2}{c_1} = \frac{w_x}{w_y}. \quad (4.13)$$

Dado que los ángulos de contacto en los ejes de simetría están dados por

$$\theta_x \approx - \left. \frac{\partial h}{\partial x} \right|_{y=0} = -c_1 A \sinh(c_1 w_x), \quad (4.14)$$

$$\theta_y \approx - \left. \frac{\partial h}{\partial y} \right|_{x=0} = -c_2 A \sinh(c_2 w_y), \quad (4.15)$$

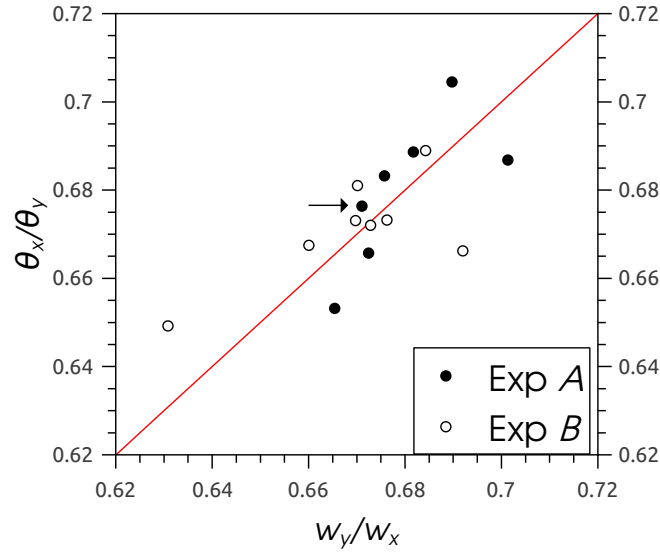


Figura 4.3: Relación entre el cociente de ángulos de contacto y el cociente de anchos para las gotas resultantes de dos experimentos independientes (*A* y *B*) con filamentos de aproximadamente el mismo largo y ancho. La línea sólida corresponde a la Ec. (4.16). La flecha señala el punto correspondiente a la gota mostrada en las Figs. 4.1 y 4.2.

al combinarlo con lo obtenido en la Ec. (4.13), se obtiene la relación

$$\frac{\theta_x}{\theta_y} = \frac{w_y}{w_x}. \quad (4.16)$$

A pesar de que la Ec. (4.16) fue obtenida bajo la aproximación de onda larga, donde se consideran que las pendientes son pequeñas, se comprueba su validez para los casos experimentales con ángulos de contacto relativamente grandes. En efecto, esta comparación se muestra en la Fig. 4.3, donde los resultados experimentales provienen de dos experimentos independientes correspondientes a filamentos de ancho y longitud similares. No obstante cierta dispersión, puede considerarse que se cumple satisfactoriamente la relación dada por la Ec. (4.16).

Un aspecto de interés, que relaciona dos de las constantes de la solución, es el punto de altura máxima de la gota. Dicho punto se encuentra en el centro de la gota, es

decir, $h(0, 0) = h_{max}$, e implica la siguiente relación

$$h_{max} = C + A. \quad (4.17)$$

Es destacable que esta solución en coordenadas cartesianas pueda ser determinada utilizando solamente tres parámetros. Por ejemplo, se puede tomar el grupo w_x , w_y y h_{max} , cuya solución teórica se compara con los experimentos en la Fig. 4.4. En particular, se contrastan la forma de la línea de contacto (Fig. 4.4(a)), el perfil de altura (Fig. 4.4(b)) y la distribución del ángulo de contacto en toda la periferia de la gota (Fig. 4.4(c)).

La solución teórica queda determinada hallando c_1 y c_2 por medio de las Ecs. (4.9) y (4.16), y el cociente C/A a partir de la Ec. (4.12). Finalmente, con estos resultados reemplazados en la Ec. (4.17) se obtiene C para un dado h_{max} . De esta manera, la solución se define por la utilización de tres parámetros, a saber, un valor medido en el eje vertical y dos sobre los ejes de simetría. La solución analítica permite deducir de ellos detalles complejos de toda la forma de la gota.

Es interesante notar cómo la línea de contacto (Fig. 4.4(a)) y el perfil de altura (Fig. 4.4(b)) obtenidos con la solución teórica, presentan diferencias pequeñas respecto a los datos experimentales. Por otro lado, se observan diferencias más notorias en la distribución azimutal del ángulo de contacto (Fig. 4.4(c)), en especial cerca de la zona de los máximos. Por ejemplo, la transición en el modelo entre el mínimo y el máximo es mucho más suave que la observada experimentalmente.

Se podrían haber tomado otros parámetros al momento de construir la solución teórica. Una posibilidad es elegir, además de h_{max} , los valores de los ángulos θ_x y θ_y en lugar de los diámetros. Los resultados con este otro conjunto de datos se muestran en la Fig. 4.5, donde se observa una notable diferencia con el caso anterior. Debido a la inclusión de información sobre los ángulos en las condiciones utilizadas para obtener la solución, la distribución azimutal del ángulo de contacto es mejor, ajustando correctamente en los ex-

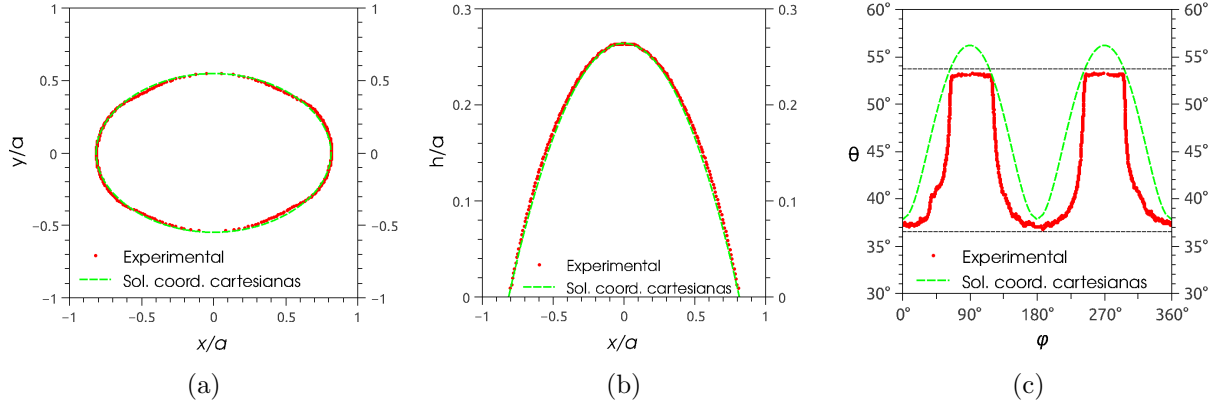


Figura 4.4: Comparación entre los datos experimentales (puntos rojos) y la solución en coordenadas cartesianas (líneas de puntos verdes) usando w_x , w_y , y h_{max} como datos para: (a) línea de contacto, (b) perfil longitudinal de altura y (c) distribución azimuthal del ángulo de contacto. Las líneas de puntos horizontales corresponden a θ_r y θ_a

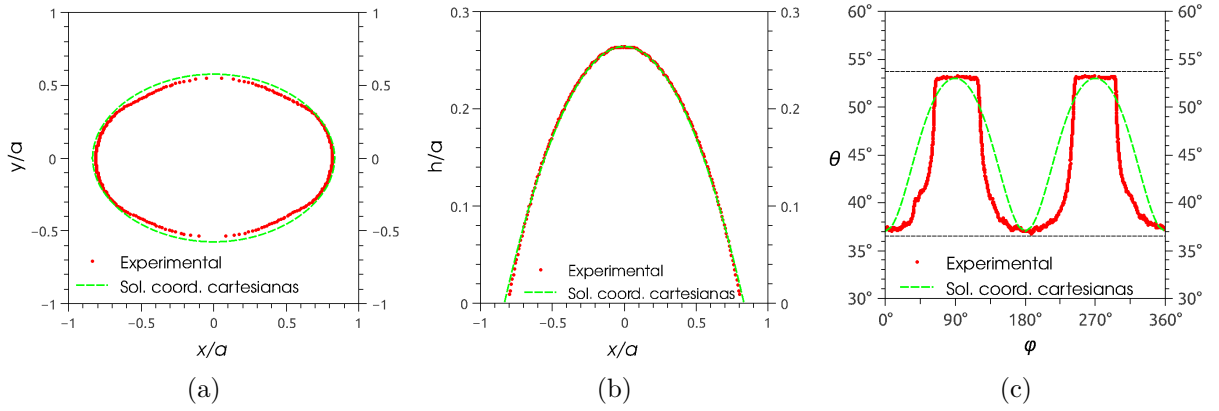


Figura 4.5: Comparación entre los datos experimentales (puntos rojos) y la solución en coordenadas cartesianas (líneas de puntos verdes) usando θ_x , θ_y , y h_{max} como datos para: (a) línea de contacto, (b) perfil longitudinal de altura, y (c) distribución azimuthal del ángulo de contacto. Las líneas de puntos horizontales corresponden a θ_r y θ_a

tremos (Fig. 4.5(c)), aunque sigue presentando una transición suave entre ellos. Esta mejora en los ángulos repercute sobre la línea de contacto que no presenta ahora tan buen ajuste, sobre todo en el eje y (Fig. 4.5(a)). Por otra parte, no se observan diferencias en el perfil de altura (Fig. 4.5(b)). Naturalmente, cualquier otra combinación de tres parámetros puede ser usada, pero con los dos casos presentados es suficiente para demostrar la sensibilidad de la solución en función de la elección de los parámetros experimentales fundamentales.

En resumen, es posible con un pequeño número de parámetros hallar los coeficientes de la solución teórica y obtener las predicciones de ésta que son notablemente buenas

para dar la forma de la línea de contacto y el perfil de altura, mientras que el acuerdo con la distribución azimutal del ángulo de contacto requiere más detalles que los provistos por la solución simplificada. El hecho de que la solución en coordenadas cartesianas falle para describir la distribución del ángulo de contacto, implica que se necesita mayor información para caracterizar cabalmente la superficie libre de la gota.

4.1.3. Soluciones analíticas: Coordenadas polares

En lugar de aumentar la complejidad de la solución en coordenadas cartesianas, se avanzó en el desarrollo de una solución en coordenadas polares que permite tratar mejor algunos detalles del problema. Gracias a la simetría angular de la gota, este acercamiento a la solución permite reducir el problema a una serie de Fourier en lugar de a una ecuación integral implícita.

Expresando el problema en las variables radial y angular (r, φ) , es posible obtener una solución para la Ec. (4.6) por separación de variables en la forma

$$h_1 = R(r)\Phi(\varphi). \quad (4.18)$$

Esta factorización de la solución permite obtener ecuaciones diferenciales ordinarias desacopladas para $R(r)$ y $\Phi(\varphi)$. Debido a que se ha asumido periodicidad angular en $0 \leq \varphi \leq 2\pi$, la solución en φ satisface un problema de Sturm-Liouville y se obtiene como resultado una serie de Fourier. La ecuación resultante de combinar, en coordenadas polares, las Ecs. (4.6) y (4.18) está dada por:

$$\Phi(\varphi) \frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{\Phi(\varphi)}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{R}{r^2} \frac{d^2 \Phi(\varphi)}{d\varphi^2} - R(r)\Phi(\varphi) = 0, \quad (4.19)$$

que dividiendo a ambos lados por $R(r)\Phi(\varphi)/r^2$ se vuelve:

$$r^2 \frac{R''(r)}{R(r)} + r \frac{R'(r)}{R(r)} + \frac{\Phi''(\varphi)}{\Phi(\varphi)} - r^2 = 0, \quad (4.20)$$

donde las tildes denotan las derivadas correspondientes según la variable involucrada. Las dos ecuaciones diferenciales ordinarias desacopladas obtenidas de la Ec. (4.20) son:

$$\begin{aligned} r^2 R''(r) + r R'(r) - (r^2 + m^2) R(r) &= 0 \\ \Phi''(\varphi) + m^2 \Phi(\varphi) &= 0, \end{aligned} \quad (4.21)$$

con m^2 un entero positivo debido a la periodicidad en 2π .

La solución de la parte angular es una combinación de funciones trigonométricas, mientras que la función radial está dada por las funciones de Bessel modificadas, quedando ambas de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \Phi(\varphi) &= A_m^\varphi \cos(m\varphi) + B_m^\varphi \sin(m\varphi), \\ R(r) &= A_m^r I_m(r) + B_m^r K_m(r). \end{aligned} \quad (4.22)$$

De esta manera la solución general, $h = h_1 + C$, es:

$$h(r, \varphi) = C + \sum_{m=0}^{\infty} (A_m^\varphi \cos(m\varphi) + B_m^\varphi \sin(m\varphi)) (A_m^r I_m(r) + B_m^r K_m(r)). \quad (4.23)$$

Dado que la solución específica debe cumplir ciertas condiciones, algunas de las constantes a determinar pueden ser eliminadas *a priori*. Por un lado, $B_m^r = 0 \forall m$, ya que las funciones de Bessel modificadas de segunda especie, $K_m(r)$, divergen en el origen. Por otro lado, para cumplir con que las soluciones sean simétricas respecto a las reflexiones respecto de los ejes x e y , debe ser $B_m^\varphi = 0 \forall m$ y $A_m^\varphi = 0$ para m impares. Bajo estas restricciones la solución

general queda de la forma:

$$h(r, \varphi) = C + \sum_{m=0}^{\infty} A_m \cos(m\varphi) I_m(r), \quad (4.24)$$

donde $A_m = A_m^r A_m^\varphi$ (con m par) son constantes.

Como se muestra a continuación, la forma de la gota puede ser estimada razonablemente bien tomando los primeros tres términos de la sumatoria de la Ec. (4.24), esto es

$$h(r, \varphi) \approx C + A_0 I_0(r) + A_2 I_2(r) \cos 2\varphi + A_4 I_4(r) \cos 4\varphi. \quad (4.25)$$

Las cuatro constantes (C, A_0, A_2, A_4) serán determinadas a partir de unos pocos datos experimentales usando un método de colocación. En efecto, conociendo los valores (medidos) de $(w_x, w_y, h_{max}, \theta_x, \theta_y)$ es posible plantear las siguientes condiciones:

$$\begin{aligned} h\left(\frac{w_x}{2}, 0\right) &= 0, \\ h\left(\frac{w_y}{2}, \frac{\pi}{2}\right) &= 0, \\ h(0, 0) &= h_{max}, \\ \frac{\partial h}{\partial x}\left(\frac{w_x}{2}, 0\right) &= \theta_x, \\ \frac{\partial h}{\partial y}\left(\frac{w_y}{2}, \frac{\pi}{2}\right) &= \theta_y. \end{aligned} \quad (4.26)$$

Basta tomar cuatro de estas cinco condiciones para formar un sistema de ecuaciones lineales, el cual puede ser resuelto de manera analítica para (C, A_0, A_2, A_4) .

Resulta interesante destacar que la solución obtenida depende de los puntos sobre el contorno seleccionados para hacer el ajuste. Las discrepancias del modelo con los datos experimentales restantes (no incluidos en la Ec. 4.26) para las diferentes variables son mayores o menores en función de los puntos fijos seleccionados para obtener la solución final.

Si bien cualquier combinación de dichas condiciones posibilita obtener una solución, no todas son igualmente eficientes en captar lo esencial de la solución. Podemos

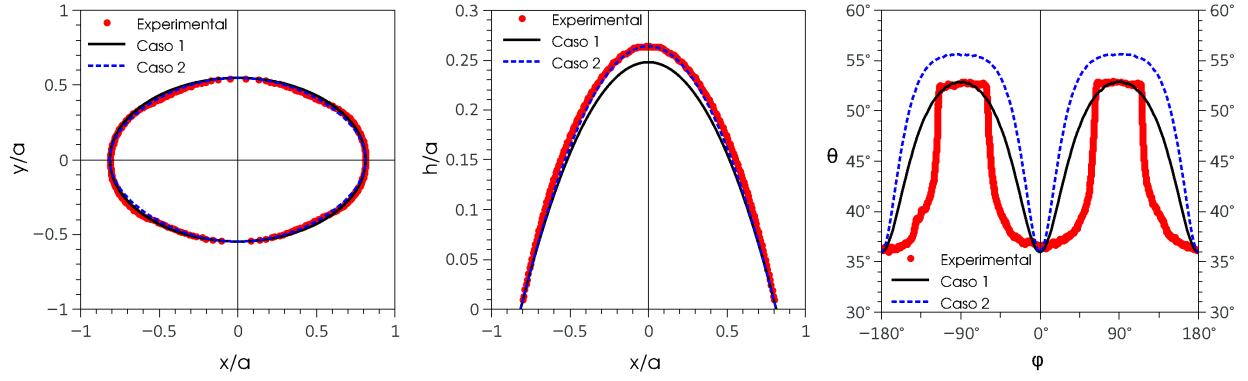


Figura 4.6: Soluciones analíticas en coordenadas polares. Comparación de dos soluciones, caso 1 (línea negra) y caso 2 (rayas azules) con datos experimentales (símbolos rojos).

destacar dos casos donde se presenta un significativo acuerdo con los datos experimentales para todos los parámetros. En uno de ellos se han utilizado $(w_x, w_y, \theta_x, \theta_y)$ y en el otro $(w_x, w_y, \theta_x, h_{max})$, llamados caso 1 y caso 2 respectivamente.

Las soluciones correspondientes a cada caso pueden verse en la Fig. 4.6, con línea sólida negra para el caso 1 y línea punteada azul para el caso 2. Ambos casos representan muy bien la huella de la gota (Fig. 4.6(a)), mientras que se observan pequeñas diferencias para el perfil de altura (Fig. 4.6(b)) y discrepancias algo mayores para la distribución del ángulo de contacto (Fig. 4.6(c)). El caso 1 subestima el valor de altura máxima en un $\sim 6\%$, una diferencia que no es demasiado significativa considerando que el error experimental cometido es de $\pm 3\%$. Las variaciones más importantes se encuentran en la distribución del ángulo de contacto. En el caso 1 se han impuesto los valores de θ sobre los ejes ($\varphi = 0^\circ, 180^\circ$), pero la transición hacia $\varphi = \pm 90^\circ$ es más suave que los valores medidos. En cambio, el caso 2 presenta una diferencia del $\sim 5\%$ en el valor de θ_y , pero muestra a su alrededor una zona de meseta y una transición más abrupta a θ_x , lo que se asemeja más a lo observado experimentalmente.

Las diferencias encontradas entre las soluciones analíticas y los experimentos son lo suficientemente pequeñas como para permitir obtener la forma básica de estas gotas a partir de muy pocos parámetros medidos. Hay que tener en cuenta que las soluciones encontradas han sido construidas a partir de un modelo de lubricación que supone ángulos de

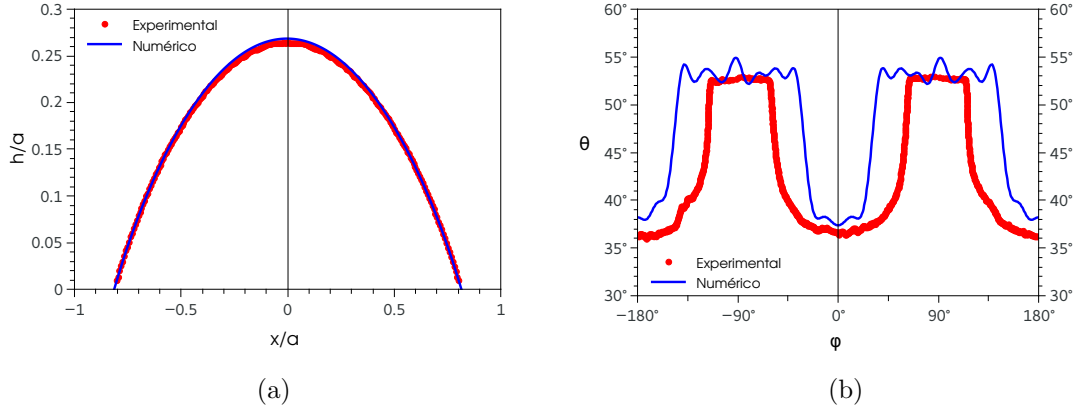


Figura 4.7: Comparación entre los datos experimentales y la solución numérica de una gota de base no circular. (a) Perfil de altura y (b) distribución del ángulo de contacto.

contacto pequeños, por lo que estas discrepancias pueden deberse a que se está trabajando con ángulos de aproximadamente 40° . Igualmente hay que destacar la mejora que introduce este modelo respecto al de las coordenadas cartesianas en la reproducción de la distribución del ángulo de contacto, que es un parámetro muy difícil de ajustar correctamente.

4.1.4. Soluciones numéricas

4.1.4.1. Solución de equilibrio

En esta sección obtendremos la solución de equilibrio de una gota a partir de los puntos experimentales que componen la línea de contacto. Combinando las Ecs. (4.1) y (4.2), obtenemos la ecuación general de equilibrio

$$-\nabla \cdot \left(\frac{\nabla h}{\sqrt{1 + |\nabla h|^2}} \right) + h = C, \quad (4.27)$$

la cual se resuelve numéricamente en el dominio de integración dado por la huella de la gota. El valor de la constante C se determina a través de un proceso iterativo utilizando el volumen experimental, V , de la gota.

En la Fig. 4.7(a) se comparan el perfil de altura, $h(x, y = 0)$, numérico con el

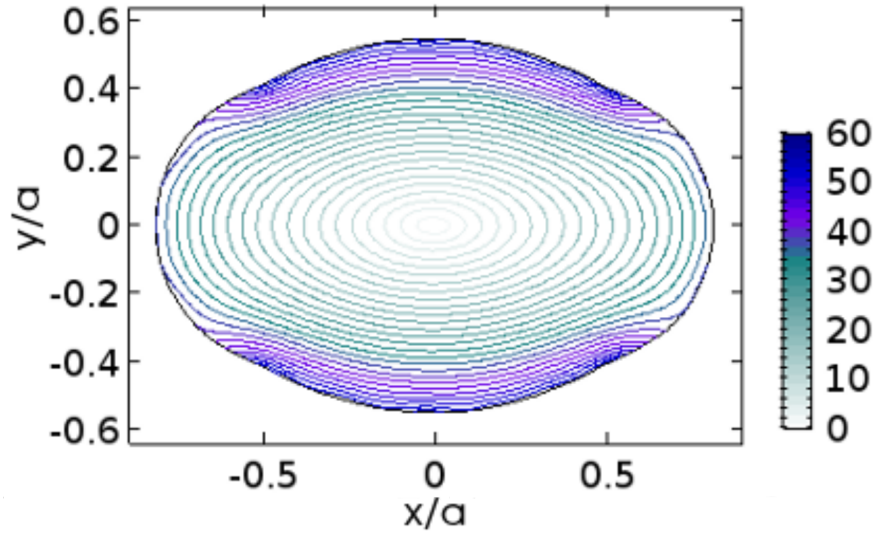


Figura 4.8: Ángulo entre la normal a la superficie libre de la gota obtenida numéricamente y el eje z . El ángulo sobre el límite del dominio corresponde al ángulo de contacto sobre el contorno.

experimental, observándose un muy buen acuerdo. En la Fig. 4.7(b) se muestra la comparación para la distribución del ángulo de contacto a lo largo de toda la periferia de la gotas. Los resultados numéricos logran reproducir cualitativamente algunos aspectos característicos como son las transiciones abruptas de θ_r a θ_a y la meseta en la zona de ángulo máximo. Las oscilaciones en la zona amesetada están relacionadas con la interpolación empleada para definir el dominio de integración a partir de los puntos experimentales que dan la forma de la huella de la gota. El hecho de que esta meseta sea más ancha señala que la región con ángulo de contacto de avance es más amplia en la solución numérica que la medida experimentalmente.

El cálculo numérico permite también mostrar la distribución de las pendientes en la superficie de la gota (ver Fig. 4.8). Puede observarse que, como se esperaba, el centro de la gota presenta una pendiente nula y que la superficie se curva hacia la línea de contacto. En las direcciones particulares de los ejes x e y los ángulos obtenidos están de acuerdo con los medidos experimentalmente. Las diferencias se presentan en la transición entre uno y otro eje. Los resultados numéricos presentan una región de $\theta \approx \theta_r$ menor y una de $\theta \approx \theta_a$ mayor que los experimentales. Específicamente, la zona donde se observan las diferencias es alrededor

del punto de inflexión de la línea de contacto ($\varphi \sim \pm 45^\circ, \pm 135^\circ$, ó $(x, y) \sim (\pm 0,5, \pm 0,4)$). La existencia de este punto es una consecuencia de la combinación de los movimientos de retroceso y avance que sufrió la línea de contacto hasta alcanzar el equilibrio.

4.1.4.2. Gota de un filamento

El objetivo de estas simulaciones es obtener una gota estática de base no circular equivalente a las que se observan luego de la fragmentación de un filamento. Para ello se utilizaron filamentos lo suficientemente cortos, tal que no se produzcan rompimientos y todo el volumen de líquido forme parte de una única gota. Hay que tener en consideración que no ha sido posible reproducir los procesos de rompimiento debido al cambio en la topología del problema que dicho proceso conlleva, ya que este tipo de procesos no es soportado por los esquemas numéricos utilizados.

El filamento inicial puede describirse como un casquete cilíndrico de longitud L_f y ancho w , cuyos extremos terminan en un casquete esférico. El radio de curvatura (tanto del cilindro como de las esferas) viene dado por $R_s = w/(2 \sin \theta_{cil})$, donde θ_{cil} es el ángulo de contacto inicial del filamento. Consecuentemente la altura (o espesor máximo del filamento) es $h_0 = R_s(1 - \cos \theta_{cil})$.

A fin de emular los efectos de histéresis de una manera '*ad-hoc*' se definió un sustrato con propiedades de mojabilidad no uniformes, es decir se asignaron distintos valores de θ en diferentes regiones del sustrato. Se consideró que en la región donde inicialmente se encuentra apoyado el filamento se tenía $\theta = \theta_r$, mientras que para el resto del sustrato se tomó $\theta = \theta_a$. De esta manera, la línea de contacto demoja únicamente en la zona del sustrato inicialmente ocupada por el filamento, mientras que moja fuera de ella.

Dado que transiciones abruptas en las condiciones de mojabilidad pueden generar

problemas numéricos de convergencia, se usa una transición suavizada de la forma,

$$\theta(x, y) = \theta_a + \theta_x(x)\theta_y(y)(\theta_r - \theta_a), \quad (4.28)$$

siendo

$$\begin{aligned} \theta_x &= \frac{\tanh[q_x(x + w/2)] - \tanh[q_x(x - L - w/2)]}{2} \\ \theta_y &= \frac{\tanh[q_y(y + w/2 + \delta/2)] - \tanh[q_y(y - w/2 - \delta/2)]}{2} \end{aligned} \quad (4.29)$$

donde q_x y q_y fijan la pendiente promedio en la zona de transición. En particular, tomamos $q_x = 100$, $q_y = 50$ y $\delta = 1,1 w/2$. Cabe destacar que, para la grilla utilizada, hemos verificado que la forma final de la gota no depende críticamente de los valores de estos parámetros siempre que se mantengan dentro del orden de magnitud dado y conduzcan a una zona de transición relativamente angosta.

La metodología numérica utilizada está basada en elementos finitos aplicado a un dominio que se deforma con el movimiento de la interfase que envuelve al fluido usando la formulación ALE (por su sigla en inglés *Arbitrary Lagrangian–Eulerian*) [118, 119, 120, 121]. El desplazamiento de la interfase es suavizado mediante la utilización del algoritmo de Winslow [122, 123]. La principal ventaja de esta técnica es que la interfase del fluido puede tratar bordes puntiagudos [124], tales como los que existen en la línea de contacto. Por otro lado, la mayor desventaja es que la malla debe permanecer conectada, limitando los casos de aplicación a aquéllos donde no hay un cambio de topología y excluyendo, por lo tanto, los procesos de ruptura. Se utilizan mallas formadas típicamente por alrededor de 3×10^4 elementos triangulares, y con la posibilidad de remallado automático para permitir hallar soluciones a pesar de que sea severamente deformada.

Para modelar la evolución de un filamento corto que conduce a la formación de una única gota, calculamos el largo del filamento (L_f) que cumple con dicha condición, utilizando un valor experimental del ancho, w . Esto puede realizarse fácilmente si se conoce el volumen, V , de la gota que se pretende estudiar. Dada la complejidad que presenta la

naturaleza no axisimétrica de estas gotas, dicho volumen fue obtenido como el promedio en función del número de gotas y del volumen inicial del filamento (ver Sec. 4.1).

La evolución del filamento corto hacia la gota asimétrica se obtiene resolviendo la ecuación de Navier–Stokes cuya forma adimensional es

$$Re \left[\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} \right] = -\nabla p + \nabla^2 \vec{v} - \vec{z}, \quad (4.30)$$

donde las coordenadas (x, y, z) , el tiempo t , la velocidad \vec{v} y la presión p se expresan en unidades de a , $\mu a/\gamma$, γ/μ y γ/a , respectivamente. De esta manera, el número de Reynolds resulta ser

$$Re = \frac{\rho \gamma a}{\mu^2}. \quad (4.31)$$

En particular, para los experimentos tenemos $a = 0,145 \text{ cm}$ y $Re = 0,005$. Además, se utilizó la condición de contorno de deslizamiento de Navier en la línea de contacto (ver Ec. 1.4) con $\ell = 0,005a$ (valores menores de ℓ producen diferencias despreciables).

Con el fin de comprobar que el método empleado contempla los aspectos físicos fundamentales en la formación de gotas a partir de filamentos, realizamos el cálculo numérico sobre una gota imaginaria cuyos ángulos característicos corresponden a un tercio de los experimentales ($\theta_a = 53,7^\circ/3 = 17,9^\circ$ y $\theta_r = 36,5^\circ/3 = 12,2^\circ$). De esta manera, nos aseguramos que dicha gota se encuentra completamente dentro del marco de referencia establecido por la aproximación de lubricación. Por este motivo, la comparación con las soluciones obtenidas mediante coordenadas cartesianas (Sec. 4.1.2) y polares (Sec. 4.1.3) puede brindar información sobre la confiabilidad del método.

La comparación entre la solución numérica y las soluciones analíticas para ángulos pequeños se muestran en la Fig. 4.9 (se usaron θ_x , θ_y y h_{max} como parámetros para obtener la solución en coordenadas cartesianas). Pequeñas diferencias existen entre las tres curvas para las líneas de contacto (Fig. 4.9(a)) y para el perfil de altura (Fig. 4.9(b)). Resulta interesante ver en la Fig. 4.9(c) que las simulaciones numéricas presentan una transición

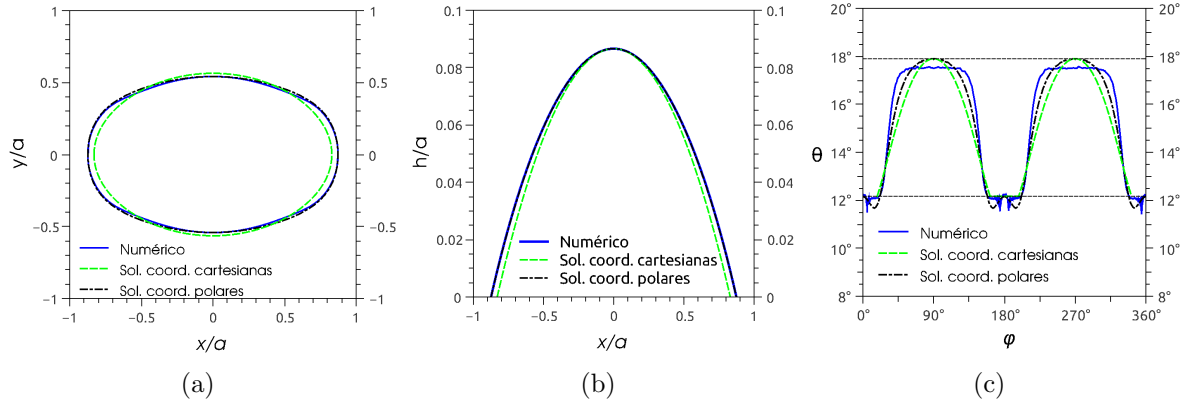


Figura 4.9: Comparación entre la solución numérica (línea azul de puntos y rayas), la solución analítica en coordenadas cartesianas (línea verde de rayas) y la solución analítica en coordenadas polares (línea negra de puntos y rayas) dentro de la aproximación de lubricación. (a) Línea de contacto, (b) perfil de altura y (c) distribución del ángulo de contacto en el contorno.

más empinada entre los ángulos de contacto máximo y mínimo que las soluciones analíticas. En general estas transiciones abruptas son observadas experimentalmente y son la principal falencia de las soluciones aproximadas. La diferencia de $\sim 1^\circ$ en la zona de avance es causada, probablemente, por un efecto de grilla.

En general, podemos asegurar que las simulaciones numéricas realizadas son lo suficientemente robustas como para describir el problema físico en cuestión. Por lo tanto a continuación compararemos los resultados obtenidos de esta manera con los experimentales descritos anteriormente.

La Fig. 4.10 muestra la evolución de la línea de contacto y del perfil de altura obtenidos numéricamente desde la condición inicial hasta alcanzar el equilibrio. Para tiempos cortos, la línea de contacto que se muestra en la Fig. 4.10(a) presenta la formación de un ensanchamiento en los extremos. Éste se forma porque el extremo del filamento retrae (demoja) hacia el centro del mismo, mientras que los laterales de la zona frontal avanzan (mojan), de acuerdo con lo observado experimentalmente. En cambio, también en tiempos cortos, la evolución del perfil de altura de la Fig. 4.10(b) presenta una depresión en la zona central. Sin embargo, dado que el filamento es lo suficientemente corto, este comportamiento cambia y la altura comienza a aumentar alcanzando, para tiempos tardíos, la altura final de

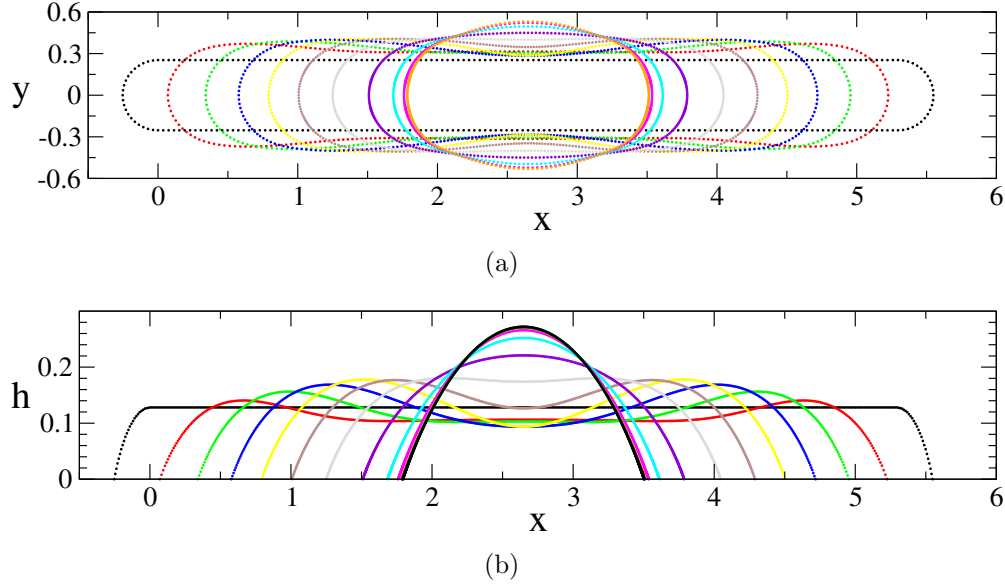


Figura 4.10: Evolución de: (a) la línea de cotnacto, y (b) el perfil de altura para la solución numérica de un filamento entre los tiempos $t = 0$ y $t = 200$. El paso de tiempo es $\Delta t = 20$.

la gota.

En la Fig. 4.11 comparamos las soluciones numéricas con los datos experimentales. La comparación de la huella de la gota en la Fig. 4.11(a) muestra que se ha podido representar el cambio de curvatura que caracteriza la región que conecta la zona con $\theta \approx \theta_r$ con aquella que presenta $\theta \approx \theta_a$. Sin embargo, el ancho en el eje x es mayor que el experimental y el del eje y es menor, en ambos casos la diferencia es de 3,7%. A pesar de esto, el perfil de altura, Fig. 4.11(b), presenta muy buen acuerdo con los resultados experimentales.

Como es de esperarse, el parámetro más difícil de modelar es la distribución del ángulo de contacto. En la Fig. 4.11(c) podemos ver que cualitativamente la solución numérica presenta una transición abrupta entre θ_r y θ_a y una meseta para la región de avance de la línea de contacto. Las diferencias en los extremos se encuentran dentro del error experimental y la mayor discrepancia se presenta en el ancho de la zona de avance, siendo un poco más amplia en la solución numérica de lo observado experimentalmente.

En resumen, podemos decir que el método implementado para un sustrato de mojabilidad no uniforme para construir una gota de base no circular a partir de un filamento

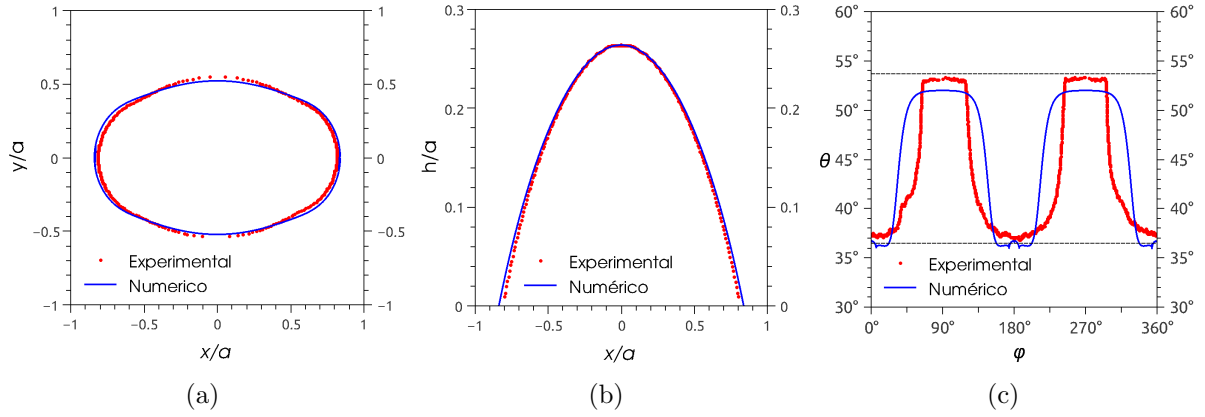


Figura 4.11: Comparación entre los datos experimentales y la solución numérica para una gota de base no circular obtenida mediante la retracción de un filamento. (a) Huella de la gota, (b) perfil de altura y (c) distribución del ángulo de contacto.

líquido ha sido exitoso para reproducir los efectos morfológicos producidos por la histéresis del ángulo de contacto.

4.2. Gotas sobre sustratos inclinados

En esta sección se estudia cómo se deforman gotas con simetría de revolución depositadas sobre un sustrato horizontal con mojabilidad parcial que es posteriormente inclinado un ángulo α respecto de la horizontal. Se utiliza la misma configuración que en la Sec. 3.1.2, pero ahora se pone el foco en el cambio de la forma del perfil de altura y de la huella de la gota.

En lo que sigue, daremos una descripción detallada de las modificaciones que sufre la gota a lo largo de todo un ciclo de variación de α que pasa por estas etapas: $0^\circ \rightarrow 25^\circ \rightarrow 0^\circ \rightarrow -25^\circ \rightarrow 0^\circ \rightarrow 25^\circ$ (ver ramas y puntos extremos en la Fig. 3.3). Los parámetros medidos experimentalmente para cada ángulo α fueron θ_l , θ_r , el perfil de altura $h(x)$ y la huella de la gota. El perfil $h(x)$ corresponde al plano xz , donde se ha tomado el recaudo de garantizar que el eje x sea el de simetría especular. A partir de este perfil se obtienen el largo de la gota sobre el eje x , w_x , el valor de altura máxima, h_{max} , y la posición donde se produce la altura máxima, $x_{h_{max}}$. De la huella experimental se encuentra el ensanchamiento

máximo, w_y , y la posición de éste sobre el eje x , x_{w_y} .

Específicamente para la rama 1, $0 < \alpha < 25^\circ$, se comparan los resultados con los obtenidos por otros autores [93]. Además, a través del análisis de los perfiles y huellas en las distintas ramas, se ponen de manifiesto los efectos producidos por la histéresis del ángulo de contacto en la forma de la gota.

Finalmente, se comparan soluciones analíticas y numéricas de la forma de la gota, para diferentes α de la rama 1, teniendo en cuenta que la forma de equilibrio de la gota dependerá del balance de la presión capilar con ambas componentes de la fuerza gravitatoria.

4.2.1. Rama 1

En primer lugar analizamos los cambios que sufre la gota a lo largo de la rama 1 del ciclo de inclinación. Esta rama tiene la particularidad de ser la rama de ingreso a los ciclos de histéresis descritos en la Sec. 3.1.2. Nótese, además, que en esta rama los desplazamientos se producen sobre la región del sustrato exterior a la gota, a la que llamaremos zona seca, ya que no ha sido alcanzada por el líquido previamente.

De todos los estados de equilibrio alcanzados a lo largo de la rama 1, se muestran los casos para $\alpha = 0^\circ$, $12,5^\circ$ y 25° . Los ángulos seleccionados corresponden a los extremos y el punto medio de esta rama. Los correspondientes perfiles de altura y la huella de la gota pueden verse en la Fig. 4.12, donde el extremo izquierdo corresponde a la zona que queda más elevada y el derecho a la que se encuentra más abajo.

Los perfiles de altura mostrados en la Fig. 4.12(a) permiten observar cómo varía la forma y la posición de la gota debido a la inclinación. En primer lugar, se observa que el extremo derecho se desplaza en mayor medida que el izquierdo, y que el punto de altura máxima disminuye y se traslada hacia abajo conforme aumenta α . Además, se visualiza lo que se mostró en las Figs. 3.5 y 3.6: el extremo derecho se desplaza manteniendo el ángulo de contacto constante, mientras que el izquierdo disminuye su ángulo con muy poco

desplazamiento. De esta manera, queda de manifiesto que los efectos de la histéresis del ángulo de contacto son importantes y que afectan los diferentes estados de equilibrio.

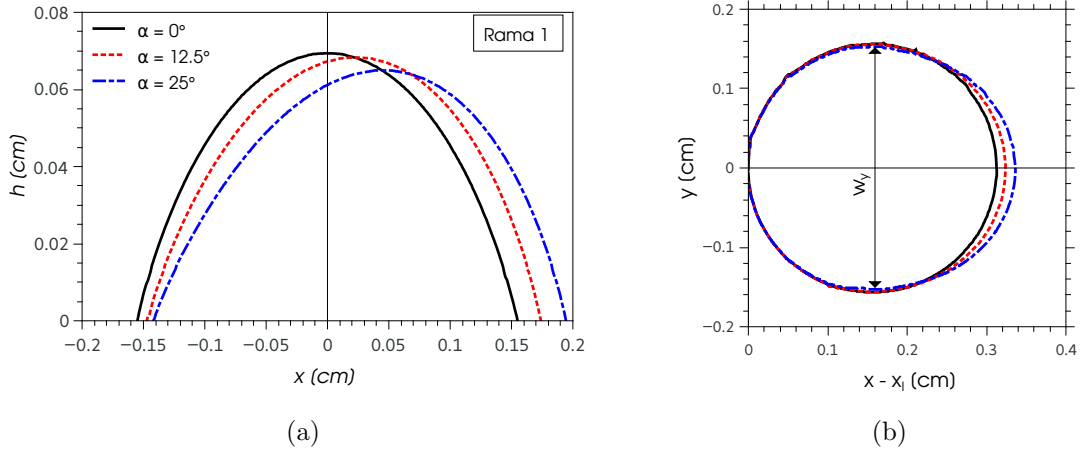


Figura 4.12: (a) Perfiles de altura y (b) huellas de una gota para $\alpha = 0^\circ, 12,5^\circ$ y 25° .

La Fig. 4.12(b) muestra las huellas de las gotas para los estados de equilibrio obtenidos en cada α . Para su mejor comparación, éstas fueron desplazadas hasta hacer coincidir sus extremos izquierdos. Podemos observar que al inclinar el sustrato, la línea de contacto se deforma únicamente en la parte inferior, mientras que la parte superior mantiene la forma inicial de semicircunferencia. También queda en evidencia que la gota no ve modificado su ancho máximo transversal, w_y .

Los resultados obtenidos para la rama 1 pueden ser comparados con otros resultados experimentales ya reportados en la literatura [93] (ver Fig. 4.13). En ese trabajo se muestran los efectos de la inclinación sobre los ángulos θ_i y θ_d de una gota en función del número de Bond (Bo), definido como:

$$Bo = \frac{w_x^2}{a^2} \sin \alpha. \quad (4.32)$$

Hay que notar que w_x depende también de α , tal como quedó demostrado en la Fig. 4.12(b).

Los resultados presentados por ElSherbini [93] dicen que θ_d se mantiene constante con un valor $\approx \theta_{max}$ y que la desviación relativa de θ_i respecto de θ_{min} , dada por

$\Theta = (\theta_i - \theta_{min})/(\theta_{max} - \theta_{min})$, presenta una dependencia lineal con Bo . Nuestros resultados para θ_d se presentan por puntos (y línea) negros en la Fig. 4.13(a) mostrando la relación $\theta_d/\theta_{max} \approx 1$ en completa coincidencia con [93]. Con puntos (y línea sólida) azules se muestra que nuestros resultados también presentan una dependencia lineal de Θ con Bo , pero en este caso con otra pendiente. En [93] se menciona que la pendiente de Θ depende de la combinación de líquido y sustrato, un caso particular estudiado allí se muestra con la línea de trazos azul.

Complementariamente, en [93] se presenta una relación cuadrática empírica que relaciona el cociente θ_i/θ_d con el número de Bond, Ec. (4.33). Dicha función es obtenida a partir del ajuste de los resultados para varias combinaciones de líquidos y sustratos. En la Fig. 4.13(b) se muestra esta relación (línea de trazos roja)

$$\frac{\theta_i}{\theta_d} = 0,01Bo^2 - 0,155Bo + 0,97, \quad (4.33)$$

conjuntamente con nuestros datos experimentales (puntos negros) y el ajuste de dichos puntos (línea negra)

$$\frac{\theta_i}{\theta_d} = 0,015Bo^2 - 0,145Bo + 0,997. \quad (4.34)$$

Es interesante notar que nuestro ajuste, a pesar de ser obtenido a partir de una combinación líquido-sustrato muy diferente, presenta diferencias inferiores al 10 % respecto de la obtenida en [93].

4.2.2. Ramas 2, 3 y 4

Al completar el ciclo (ver Fig. 3.3) se han encontrado tres situaciones de equilibrio diferentes para $\alpha = 0^\circ$. En efecto, los perfiles de altura obtenidos para esos puntos (O, B y D) se muestran en la Fig. 4.14(a) e indican que la gota no recupera la forma original al volver al ángulo inicial (horizontal). Esto se debe a que la forma de la gota depende de los ángulos de contacto, que son muy afectados por la histéresis, y del camino recorrido hasta llegar al

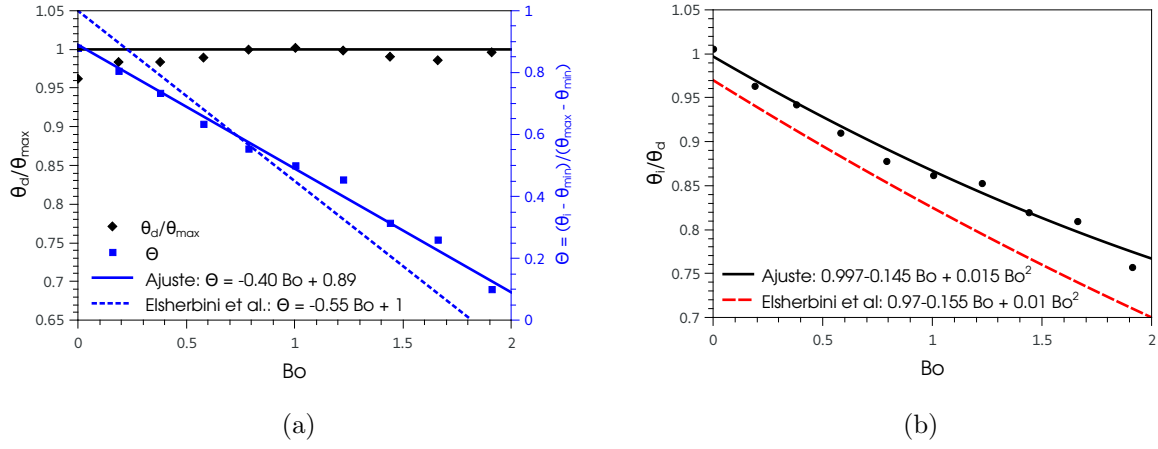


Figura 4.13: Variación de los ángulos de contacto con el número de Bond.

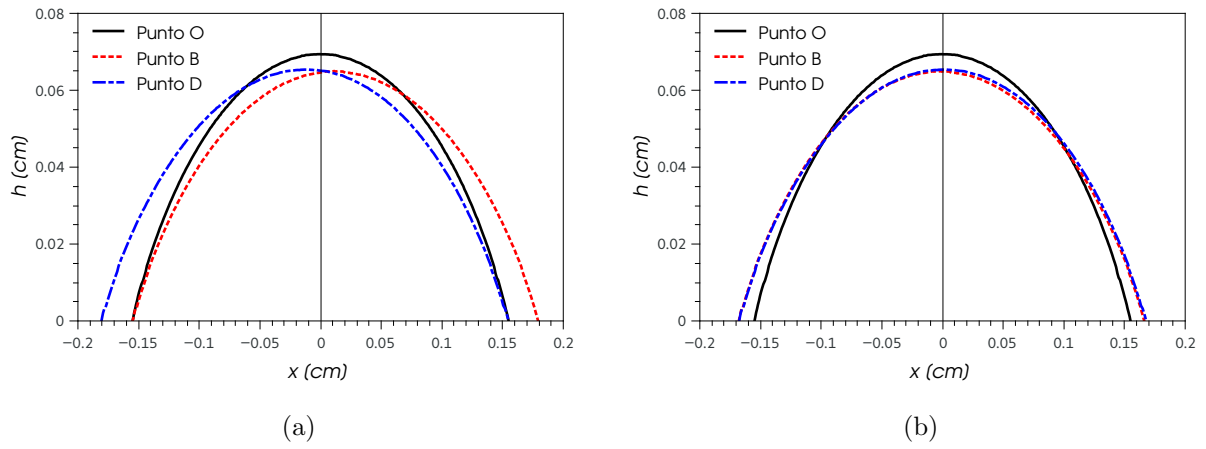


Figura 4.14: Perfiles de altura para $\alpha = 0^\circ$.

equilibrio. Como se ve en la Fig. 4.14(b), los perfiles en los puntos B y D presentan la misma forma, pero desplazados en el sentido de la inclinación del sustrato. Ambos se diferencian del caso inicial, O, por haber disminuido su altura máxima y aumentado su ancho.

Para evidenciar aún más este efecto, en la Fig. 4.15 se comparan los perfiles de altura y la forma de la línea de contacto para las gotas en equilibrio con $\alpha = 12,5^\circ$ correspondientes a las ramas 1 y 2 del ciclo de variación de ángulo. La línea de puntos roja muestra el comportamiento en la rama 1 cuando $|\alpha|$ se encuentra en aumento. Puede verse que el frente derecho y la posición del máximo se han desplazado respecto de la condición inicial (línea negra). La línea de trazos y puntos azul muestra el caso de la rama 2 cuando $|\alpha|$ disminuye. En esta situación, el desplazamiento del frente es aún mayor y el valor de

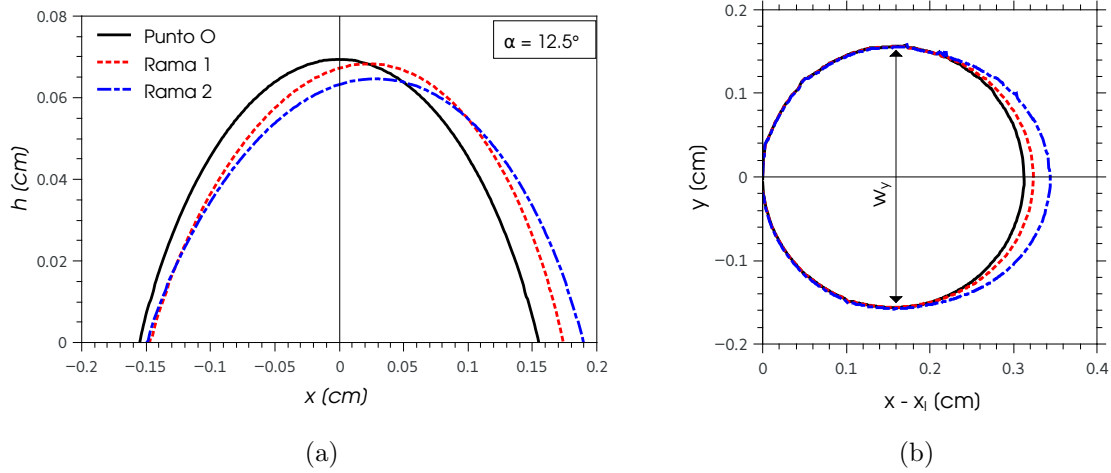


Figura 4.15: Comparación de los (a) perfiles y (b) huellas para $\alpha = 12,5^\circ$ de las ramas 1 y 2 del ciclo de variación de ángulo.

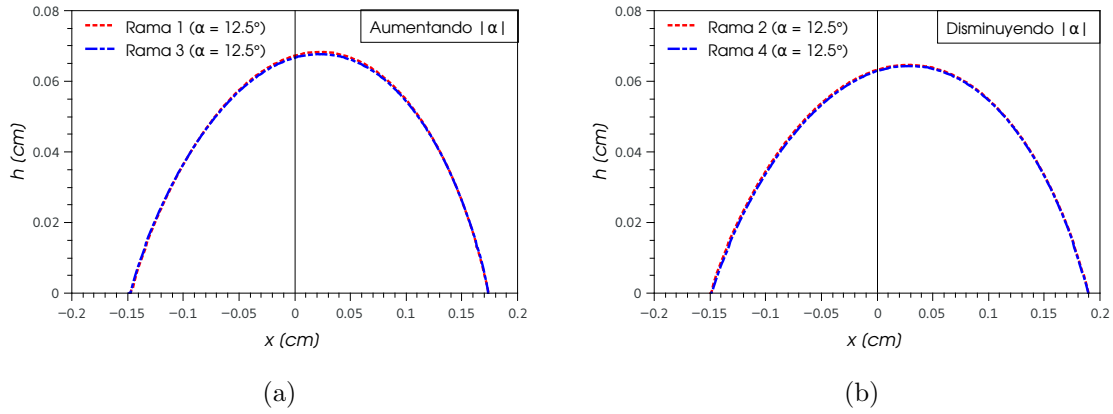


Figura 4.16: Comparación de los perfiles de altura. (a) $|\alpha|$ aumentando (ramas 1 y 3) (b) $|\alpha|$ disminuyendo (ramas 2 y 4).

altura máxima ha decrecido. Únicamente se ha mantenido sin modificaciones la posición del frente izquierdo.

A fin de confirmar que el sentido de inclinación de α es irrelevante para la forma de las gotas, se comparan en la Fig. 4.16 los perfiles correspondientes a las ramas 1 y 3, donde $|\alpha|$ aumenta (Fig. 4.16(a)) y a las ramas 2 y 4 donde disminuye (Fig. 4.16(b)). Dado que queremos ver las diferencias en la forma de los perfiles de altura, los correspondientes a las ramas 3 y 4 han sido rotados para que el sentido de la gravedad sea el mismo que en las ramas 1 y 2. El hecho de que los perfiles obtenidos para α positivo o negativo sean idénticos y que la diferencia se presente cuando proviene de un aumento o una disminución, asegura

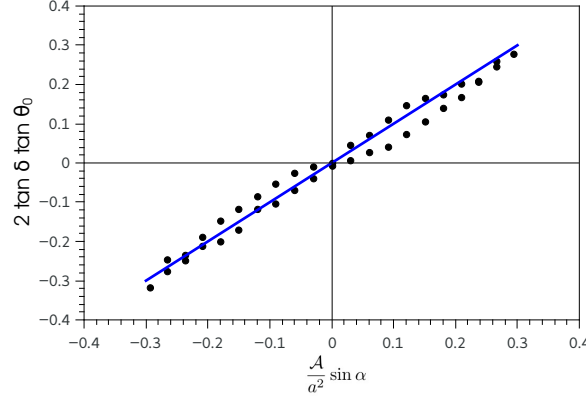


Figura 4.17: Área transversal adimensional de la gota para distintos α .

que el sentido de inclinación no es relevante, pero refuerza el hecho de que los efectos de histéresis sí lo son.

Algunos parámetros característicos, tales como los ángulos de contacto y el desplazamiento de los frentes en los extremos derecho e izquierdo, ya fueron mostrados al explicar el ciclo de histéresis en la Sec. 3.1.2. Otro parámetro relevante que puede ser medido es el área del perfil de altura, \mathcal{A} , para todo el ciclo de variación de inclinación. Encontramos que dicho parámetro permanece constante, y con un valor de $\mathcal{A} = 1,54 \pm 0,01 \text{ mm}^2$. A partir de esto, podemos comparar los resultados con las predicciones para gotas $2D$ [125], es decir donde la coordenada y es ignorable. Específicamente, para el caso de un filamento infinito ubicado transversalmente al plano inclinado [82], es posible obtener la siguiente relación

$$2 \tan \delta_\theta \tan \theta_h = \frac{\mathcal{A}}{a^2} \sin \alpha, \quad (4.35)$$

donde $\delta_\theta = (\theta_d - \theta_i)/2$ y $\theta_h = (\theta_d + \theta_i)/2$. Para comprobar que nuestros resultados cumplen con la Ec. (4.35), representamos el lado derecho de la ecuación en función del izquierdo en la Fig. 4.17 utilizando los valores medidos de θ_d , θ_i y \mathcal{A} (puntos negros). El buen acuerdo entre los puntos y la recta de pendiente unidad, muestra que la formulación $2D$ es válida para el caso particular de gotas tridimensionales estudiadas en este trabajo.

4.2.3. Forma de las gotas

Un hecho muy importante que se encuentra reflejado en la Fig. 4.12(b) es que al aumentar α la huella de la gota pierde su forma circular y deja de tener simetría de revolución. Este efecto ha sido reportado en la literatura [34, 50, 101], aunque los tratamientos teóricos sobre el tema [93, 126] se restringen a pequeños valores de α , despreciando este efecto y considerando que la huella de la gota conserva su forma circular.

A continuación se desarrolla una extensión a planos inclinados de la teoría presentada en la Sec. 4.1.3 para gotas de base no circular en planos horizontales. Nos centraremos únicamente en el formalismo en coordenadas polares adaptándolo para que contemple las particularidades de este caso.

La ecuación que determina el perfil de altura de una gota en equilibrio en un plano inclinado estará dada por el balance entre la presión capilar y las componentes de la fuerza gravitatoria. En forma adimensional se tiene

$$-\mathcal{K} + h \cos \alpha - x \sin \alpha = P = \text{const.}, \quad (4.36)$$

donde el perfil de altura $h(x, y)$ y las coordenadas espaciales (x, y) se encuentran en unidades de a , P es la presión de la gota en unidades de γ/a y \mathcal{K} es la curvatura de la superficie libre de la gota. Dicha curvatura se define a partir del versor normal $\mathbf{n} = \nabla F/|\nabla F|$ en la forma $\mathcal{K} = \nabla \cdot \mathbf{n}$, donde $F = z - h(x, y) = 0$. Desarrollando la expresión anterior se llega a

$$-\nabla \cdot \left(\frac{\nabla h}{\sqrt{1 + \epsilon |\nabla h|^2}} \right) + h \cos \alpha - x \sin \alpha = P = \text{const.}. \quad (4.37)$$

La elección del valor de ϵ en la Ec. (4.37) puede ser 1 ó 0 dependiendo del tipo de solución que se busque. Si se pretende obtener una solución que contemple la curvatura completa de la superficie libre se deberá optar por $\epsilon = 1$, mientras que para obtener una solución dentro de la teoría de ondas largas deberá ser $\epsilon = 0$. Esto es porque la aproximación de lubricación

considera pendientes pequeñas en la superficie libre, es decir $|\nabla h|^2 \ll 1$. El dominio de la solución es la huella de la gota, cuyo borde es la línea de contacto. Esta curva cerrada está representada por $\Gamma_\alpha(x, y) = 0$, donde $h(x, y) = 0$ para un dado α .

4.2.3.1. Solución analítica

Al igual que en la Sec. 4.1.3 es posible encontrar una solución analítica si se considera válida la aproximación de lubricación. Ésta no es estrictamente válida, dado que las gotas estudiadas no presentan ángulos de contacto pequeños, pero igualmente los resultados obtenidos resultan interesantes.

En primer lugar, debemos hacer $\epsilon = 0$ en la Ec. (4.37) para obtener la ecuación

$$-\nabla^2 h + h \cos \alpha - x \sin \alpha = P, \quad (4.38)$$

que es similar a la Ec. (4.5), pero considerando los efectos gravitatorios debidos a la inclinación del sustrato. La solución puede ser escrita como

$$h = h_1 + \frac{P}{\cos \alpha} + x \tan \alpha \quad (4.39)$$

donde h_1 es solución de la ecuación homogénea

$$\nabla^2 h_1 - h_1 \cos \alpha = 0. \quad (4.40)$$

Para obtener h_1 en coordenadas polares se utiliza la definición usual

$$r = \sqrt{x^2 + y^2}, \quad \varphi = \arctan \frac{y}{x}, \quad (4.41)$$

y se define el origen de la coordenada x en la abscisa del punto de $\Gamma_\alpha(x, y)$ donde el ancho transversal es máximo, w_y . Por lo tanto, el punto de máximo ancho corresponde a $(0, w_y/2)$.

Bajo este marco, resolviendo la Ec. (4.40) por separación de variables ($h_1 = R(r)\Phi(\varphi)$), como se hizo en la Sec. 4.1.3, se llega a la solución

$$h(r, \varphi) = \frac{P}{\cos \alpha} + r \cos \varphi \tan \alpha + \sum_{m=0}^{\infty} (A_m^{\varphi} \cos(m\varphi) + B_m^{\varphi} \sin(m\varphi)) (A_m^r I_m(r) + B_m^r K_m(r)). \quad (4.42)$$

La solución específica debe cumplir nuevamente con ciertas condiciones. Por un lado, debe ser $B_m^r = 0 \forall m$ para descartar las funciones de Bessel modificadas de segunda especie, $K_m(r)$, que divergen en el origen. Por el otro, también debe ser $B_m^{\varphi} = 0 \forall m$ para cumplir con la simetría respecto al eje x . Bajo estas restricciones, la solución general queda de la forma:

$$h(r, \varphi) = \frac{P}{\cos \alpha} + r \cos \varphi \tan \alpha + \sum_{m=0}^{\infty} A_m \cos(m\varphi) I_m(r), \quad (4.43)$$

donde $A_m = A_m^{\varphi} A_m^r$ es una constante e $I_m(r)$ son nuevamente las funciones de Bessel modificadas de primera especie de orden m .

Cuanto mayor sea la cantidad de términos de la serie en la Ec. (4.43), mas detallada será la solución. Sin embargo, cada término que se suma implica necesariamente la utilización de otro punto de colocación sobre la línea $\Gamma_{\alpha}(x, y)$. En principio, si se toman infinitos términos y todos los puntos de colocación sobre la línea se podrá obtener la serie completa. Claramente esto no es práctico, y la idea es contar con el mínimo de datos experimentales para predecir la mayor cantidad de propiedades de la gota.

Por lo tanto, hemos truncado la serie de la Ec. (4.43) en $m = 2$ y seleccionado unos pocos puntos sobre el contorno que permiten estimar razonablemente bien la forma de la gota. Así, la ecuación aproximada que se tiene para la altura es

$$h(r, \varphi) \approx h_{trunc}(r, \varphi) = \frac{P}{\cos \alpha} + r \cos \varphi \tan \alpha + A_0 I_0(r) + A_1 I_1(r) \cos \varphi + A_2 I_2(r) \cos(2\varphi), \quad (4.44)$$

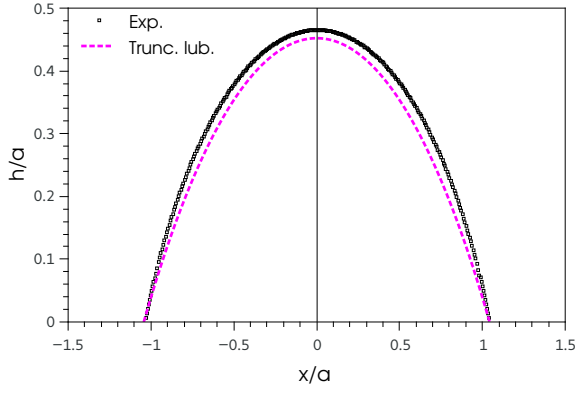
donde las constantes a determinar son solamente cuatro: P , A_0 , A_1 y A_2 .

Para que la solución con tan pocos términos en la serie resulte una buena aproximación, las condiciones seleccionadas sobre el contorno para determinar las constantes no pueden ser cualquiera. Deben ser elegidas de tal modo que las dimensiones en los tres ejes principales se encuentren representadas. Teniendo en cuenta este criterio, se seleccionaron tres puntos pertenecientes a la línea de contacto que permitan reconstruir la huella de la gota, y un ángulo de contacto que brinde información (indirecta) respecto de la altura de la misma. De esta manera, tomamos las siguientes condiciones:

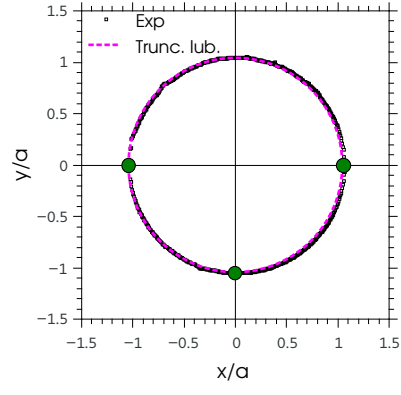
$$\begin{aligned}
h(x_i, 0) &\equiv h_{trunc}(r = r_i, \varphi = \pi) = 0 \\
h(x_d, 0) &\equiv h_{trunc}(r = r_d, \varphi = 0) = 0 \\
h(0, w_y/2) &\equiv h_{trunc}(r = w_y/2, \varphi = \pi/2) = 0 \\
\theta_d &= -\frac{\partial h_{trunc}}{\partial r}|_{(r_d, 0)}
\end{aligned} \tag{4.45}$$

Con el objetivo de evaluar el comportamiento de la solución teórica, en las Figs. 4.18, 4.19 y 4.20 se comparan los resultados experimentales con los perfiles de altura y con la huella de la gota obtenidos mediante las Ecs. (4.44) y (4.45) para $\alpha = 0^\circ$, $12,5^\circ$ y 25° respectivamente. En general, se observa un muy buen acuerdo entre la teoría y los experimentos para las diferentes inclinaciones, lo que confirma que los efectos producidos al variar α están siendo contemplados de manera correcta. Las pequeñas diferencias encontradas en el perfil de altura pueden deberse a la suposición de ángulos pequeños, pero igualmente se encuentran dentro del rango de los errores experimentales.

La solución teórica nos permite evaluar la evolución de otros parámetros relevantes como la altura máxima, el ángulo en el extremo izquierdo y el volumen de la gota a medida que aumenta α . Para ello se obtuvieron las soluciones de la Ec. (4.44) para todos los pasos de la rama 1 del ciclo de inclinación. La comparación de los parámetros obtenidos por medio de la solución teórica y los experimentales se presentan en la Fig. 4.21.

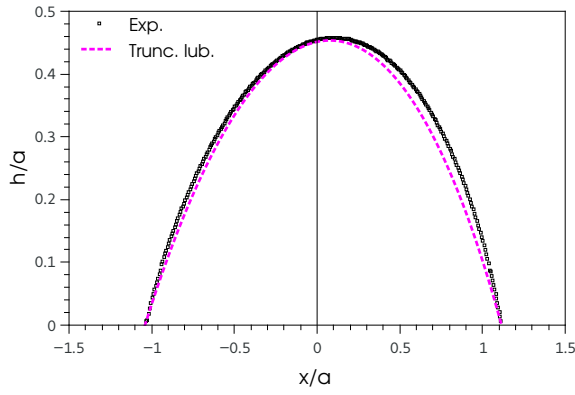


(a)

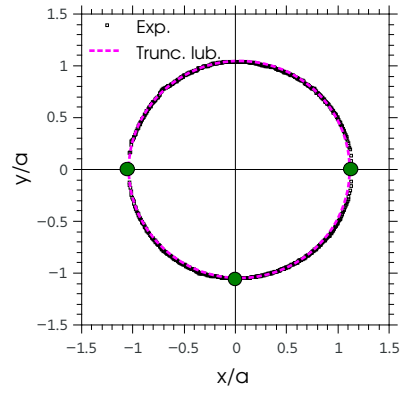


(b)

Figura 4.18: Comparación entre los resultados experimentales y los obtenidos a través de la solución de la Ec. (4.44) para $\alpha = 0^\circ$. (a) Perfil de altura y (b) huella de la gota.

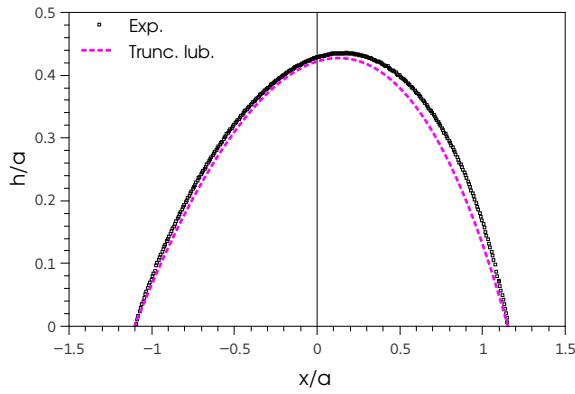


(a)

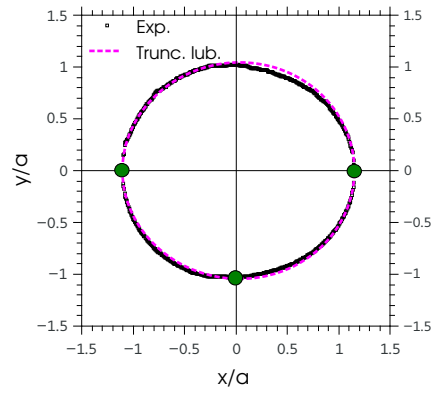


(b)

Figura 4.19: Comparación entre los resultados experimentales y los obtenidos a través de la solución de la Ec. (4.44) para $\alpha = 12,5^\circ$. (a) Perfil de altura y (b) huella de la gota.



(a)



(b)

Figura 4.20: Comparación entre los resultados experimentales y los obtenidos a través de la solución de la Ec. 4.44 para $\alpha = 25^\circ$. (a) Perfil de altura y (b) huella de la gota.

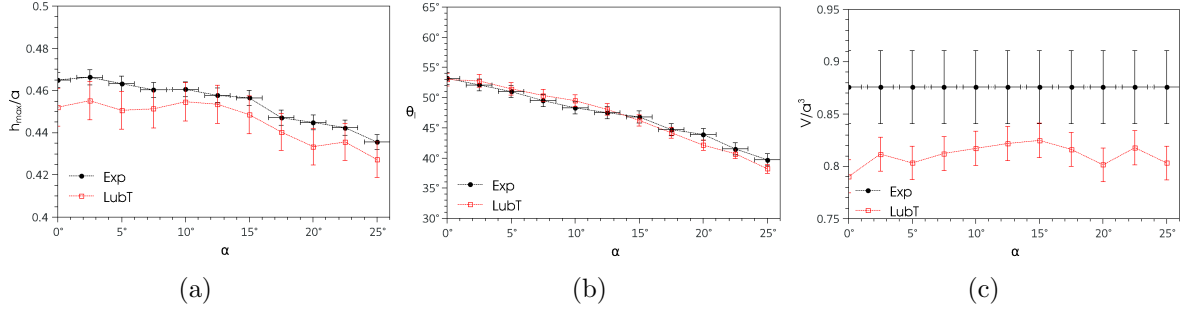


Figura 4.21: Comparación entre los resultados experimentales y los obtenidos a través de la solución de la Ec. (4.44) para la rama 1. (a) Altura máxima de la gota, (b) ángulo en el extremo izquierdo θ_i y (c) volumen.

Puede verse en la Fig. 4.21(a) que la altura máxima para cada α subestima el valor experimental. La diferencias no superan el 4% para ningún caso, y se encuentran dentro del margen de error cometido. Además, la Fig. 4.21(b) muestra que los valores de θ_i obtenidos teóricamente son coincidentes con los experimentales. En cambio, la solución teórica predice un volumen de la gota un 9% menor que el experimental. Pensamos que este hecho es el que genera los valores más bajos en la altura. De todas maneras, podemos concluir que la solución aproximada y truncada presentan muy buenas aproximaciones en relación a los experimentos si las condiciones utilizadas en el cálculo son las definidas por la Ec. (4.45).

4.2.3.2. Soluciones numéricas

En esta sección obtendremos la solución numérica de la Ec. (4.37) para $\epsilon = 1$ y $\epsilon = 0$. El dominio de integración estará dado por una curva de interpolación de los puntos experimentales que forman la línea de contacto de cada gota. El valor de la constante P se determina a través de un proceso iterativo utilizando el volumen experimental, V , de la gota.

En la Fig. 4.22 se comparan los perfiles de altura numéricos, $h(x, y = 0)$, con los experimentales para $\alpha = 0^\circ$, $12,5^\circ$ y 25° . Se ve claramente que los resultados con $\epsilon = 1$ son prácticamente coincidentes con los experimentales, mientras que aquellos obtenidos en

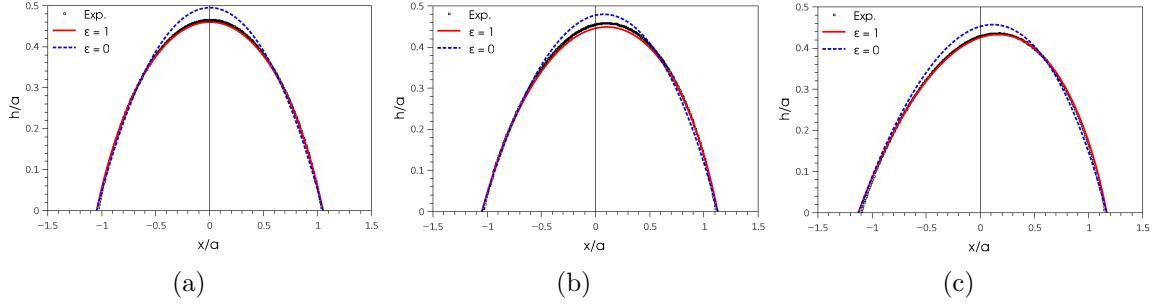


Figura 4.22: Perfiles de altura experimentales y numéricos obtenidos a través de la solución de la Ec. (4.37) para $\alpha = 0, 12,5$ y 25° .

el marco de la teoría de lubricación ($\epsilon = 0$) presentan alturas mayores. Dado que el volumen es el medido experimentalmente para todos los casos, estas diferencias de altura deben ser compensadas en otras secciones de la gota.

Además de la forma del perfil, es interesante analizar los valores de altura máxima, h_{max} , y de los ángulos de contacto, θ_i y θ_d , que se obtienen a partir de las soluciones numéricas. Las comparaciones con los experimentos se presentan en la Fig. 4.23 mostrando las barras de error para cada caso.

El error relativo cometido al calcular el volumen es $e_V = \Delta V/V = 5\%$, y se estima a partir de los errores experimentales cometidos en medir h_{max} (3%) y x_d (1%). Dado que las soluciones numéricas están determinadas a partir de dicho volumen, es natural que se vean afectadas por estos errores. De esta manera, resulta que e_V y la incerteza de $\pm 1^\circ$ cometida en la determinación de α conducen en las soluciones numéricas a un margen de error del 3%.

Hay que notar que el cálculo de los ángulos de contacto presentados en las Figs. 4.23(b) y 4.23(c) debe ser realizado con cuidado y teniendo en cuenta el marco teórico de referencia en cada caso. Una forma general de expresarlo está dada por

$$\begin{aligned}\theta(x_d, y = 0) &= -\epsilon \arctan\left(\frac{\partial h}{\partial x}\right) - (1 - \epsilon) \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right), \\ \theta(x_i, y = 0) &= \epsilon \arctan\left(\frac{\partial h}{\partial x}\right) + (1 - \epsilon) \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right),\end{aligned}\tag{4.46}$$

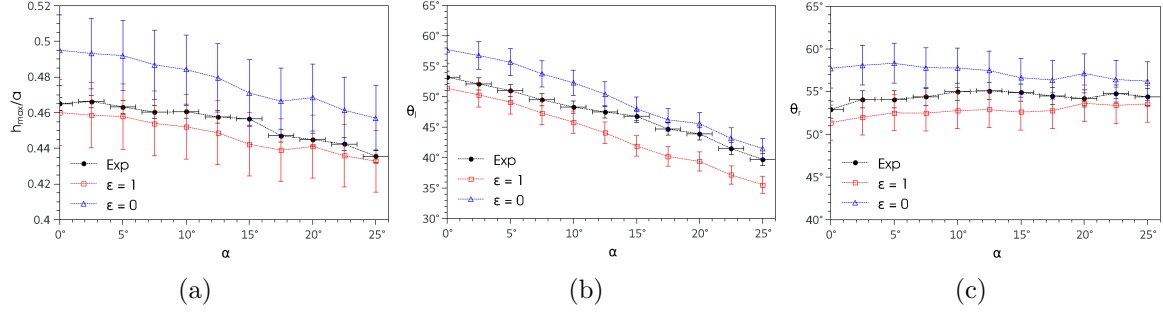


Figura 4.23: Comparación entre los resultados experimentales y los numéricos obtenidos a través de la solución de la Ec. (4.37) para la rama 1. (a) Altura máxima de la gota, (b) ángulo en el extremo izquierdo θ_i y (c) ángulo en el extremo derecho θ_d .

donde se ha tenido en cuenta que para $\epsilon = 0$, dentro de la aproximación de lubricación, $\tan \theta \approx \theta$.

A partir de lo mostrado anteriormente podemos resumir que la solución numérica que contempla la curvatura completa presentan un buen acuerdo con los resultados experimentales, mientras que la solución numérica obtenida dentro de la aproximación de lubricación coincide dentro del error aunque algo marginalmente.

4.2.3.3. Distribución del ángulo de contacto

Un parámetro importante para la caracterización de la forma de la gota es la distribución del ángulo de contacto a lo largo de la línea de contacto. Con nuestras capacidades experimentales actuales, aún no podemos medir este parámetro con precisión cuando la gota se encuentra sobre un plano inclinado ($\alpha \neq 0$). La dificultad de este tipo de mediciones queda evidenciada en los pocos resultados experimentales reportados en la bibliografía. De hecho, sólo se han encontrado en [93], donde el goniómetro utilizado se ha montado sobre una plataforma giratoria que se inclina completamente. Este arreglo experimental les permite medir θ en ambos extremos de la gota para cuatro planos diferentes y así obtener ocho valores del ángulo de contacto sobre la mitad de la gota.

Comprender cuál es la función que caracteriza la variación de θ con el ángulo azimutal, φ , cuando existe una inclinación α ha sido objeto de estudio de muchos trabajos [93,

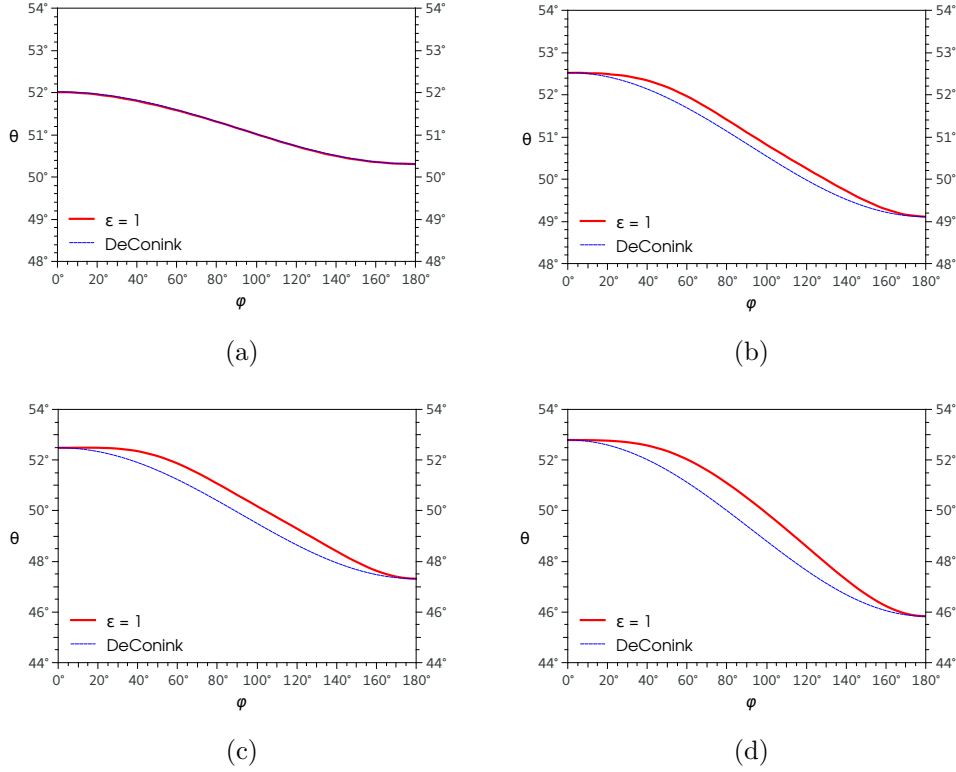


Figura 4.24: Comparación de la distribución angular obtenida numéricamente para $\epsilon = 1$ en la Ec. (4.37) con la teoría de De Coninck et al. [126], Ec. (4.49).

126]. Algunos autores han asumido que la forma de la huella de la gota es circular [91, 95], mientras que otros han usado formas no circulares obtenidas mediante la minimización del rango de histéresis [92]. En general, todas las soluciones encontradas de distintas maneras muestran una transición suave entre θ_d y θ_i [94], y solamente [92] presenta una transición tipo escalón.

Los estudios teóricos reportados están limitados a bajo número de Bond, ya sea porque las gotas tienen un diámetro pequeño o porque las inclinaciones son leves. Aquí presentaremos las distribuciones de ángulo de contacto obtenidas mediante las soluciones analítica (Sec. 4.2.3.1) y numéricas (Sec. 4.2.3.2) que no presentan restricciones respecto del tamaño del número de Bond.

Dado que tanto la solución analítica como las numéricas nos permiten obtener la superficie libre $h(r, \varphi)$, la distribución del ángulo de contacto se puede obtener mediante el análisis de la componente z del versor normal. Resulta importante distinguir en el cálculo

realizado si se está resolviendo la ecuación completa o si nos encontramos dentro de la aproximación de lubricación. Para esto, generalizamos para cualquier φ , lo expresado en la Ec. (4.46) para los extremos de la gota. El ángulo en la solución completa ($\epsilon = 1$ en la Ec. (4.37)) viene dado por

$$n_z = \cos(\theta(r, \varphi)) = \left[1 + \left(\frac{\partial h}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{1}{r} \frac{\partial h}{\partial \varphi} \right)^2 \right]^{-1/2}, \quad (4.47)$$

mientras que dentro de la aproximación de lubricación ($\epsilon = 0$ en la Ec. (4.37)) se debe considerar $\cos \theta \approx 1 - \theta^2/2$, por lo que la distribución angular viene dada ahora por

$$\cos(\theta(r, \varphi)) = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial h}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{1}{r} \frac{\partial h}{\partial \varphi} \right)^2}. \quad (4.48)$$

Como se dijo anteriormente, las teorías reportadas son para pequeño número de Bond. Una de ellas fue desarrollada por De Conink et al. [126] fuera de la hipótesis de lubricación, en la que obtuvo

$$\cos \theta = (\cos \theta_i - \cos \theta_d) \frac{1 - \cos \varphi}{2} + \cos \theta_d, \quad (4.49)$$

para θ_d y θ_i dados.

Comparamos en la Fig. 4.24 los resultados obtenidos numéricamente mediante la Ec. (4.47) con la teoría de De Conink para cuatro valores de α : $2,5^\circ$, 5° , $7,5^\circ$ y 10° . Para esto utilizamos los valores de θ_d y θ_i dados por cada solución numérica como parámetros de entrada en la Ec. (4.49). Observamos que si α es lo suficientemente pequeño (p. ej. $2,5^\circ$), los resultados presentan un muy buen acuerdo con la teoría, probando así que la solución numérica es correcta. A medida que α aumenta, y nos alejamos de la suposición de ángulo pequeño, los valores de θ obtenidos son mayores que los teóricos, y las curvas numéricas se apartan progresivamente de la solución teórica.

Para valores de α aún mayores, podemos también comparar las soluciones numéri-

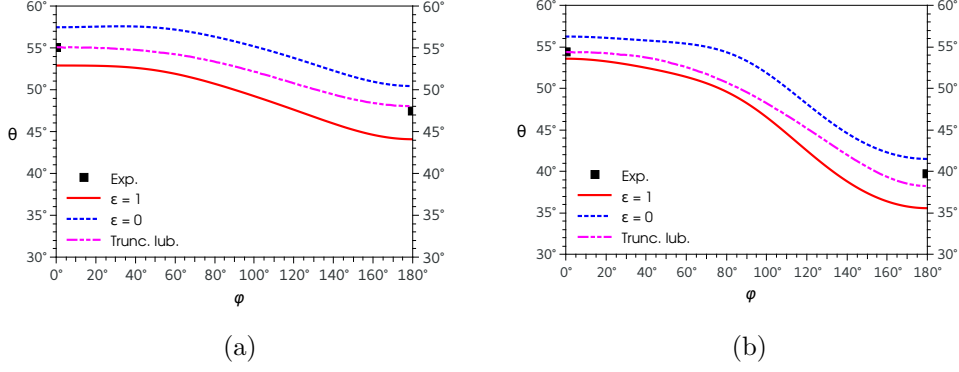


Figura 4.25: Comparación entre las soluciones numéricas con $\epsilon = 1$ (línea roja), $\epsilon = 0$ (línea azul), la solución analítica (línea magenta) y los datos experimentales (puntos negros). (a) $\alpha = 12,5^\circ$ (b) $\alpha = 25^\circ$.

cas obtenidas con $\epsilon = 1$ y $\epsilon = 0$ con las soluciones analíticas y los puntos experimentales en los extremos. Esto se muestra para $\alpha = 12,5^\circ$ en la Fig. 4.25(a) y para $\alpha = 25^\circ$ en la Fig. 4.25(b). Puede verse que para ambos ángulos de inclinación, las soluciones numéricas con $\epsilon = 1$ dan por debajo de los valores experimentales, mientras que aquellas con $\epsilon = 0$ lo hacen por arriba. Además, se observa que a medida que aumenta la inclinación, la zona inferior ($|\varphi| \approx 0$) aumenta, y la transición entre θ_d y θ_i se vuelve más abrupta. Resulta interesante que la solución analítica, obtenida del truncamiento de la serie, presenta resultados intermedios, transiciones más suaves, y predice de mejor manera el punto experimental θ_i (θ_d se ha usado como condición de contorno para obtener esta solución).

Finalmente, buscamos comparar nuestra solución teórica con los resultados experimentales reportados por ElSherbini & Jacobi [93]. Estos datos, junto con el error reportado, y el polinomio cúbico de ajuste

$$\theta(\varphi) = (\theta_d - \theta_i) \left(\frac{2\varphi^3}{\pi^3} - \frac{3\varphi^2}{\pi^2} + 1 \right) + \theta_i, \quad (4.50)$$

se muestran en la Fig. 4.26. Afortunadamente, a pesar de que los datos experimentales reportados son para $\alpha = 90^\circ$, los valores de θ_d y θ_i son cercanos a los obtenidos para nuestra configuración líquido sustrato con $\alpha = 25^\circ$. Por este motivo, incorporamos en la Fig. 4.26 los resultados obtenidos para $\theta(\varphi)$ a partir de la solución truncada en la aproximación de

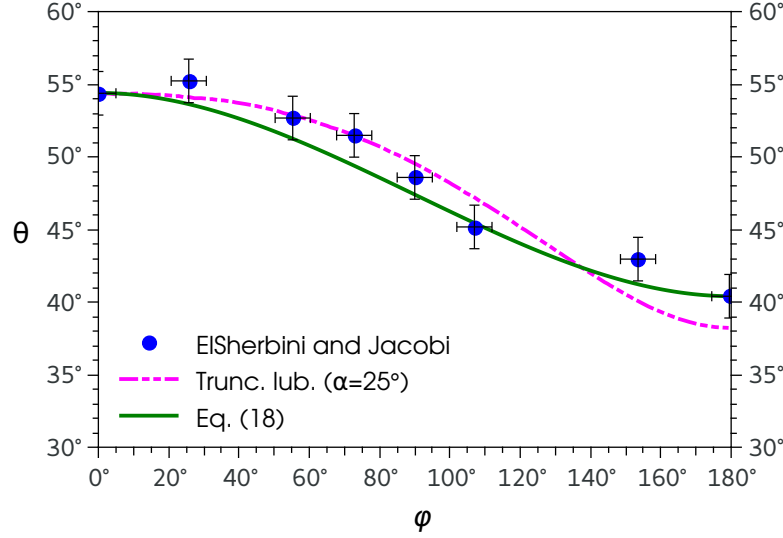


Figura 4.26: Comparación entre los datos experimentales (puntos) y polinomio de ajuste (línea verde - Ec. (4.50)) reportados por ElSherbini y Jacobi con la solución analítica de lubricación (línea magenta).

lubricación (línea magenta). A pesar de la escasez de datos debido a no contar con la línea de contacto específica de la gota estudiada por [93], observamos que nuestra teoría presenta un buen acuerdo con sus datos experimentales. Cabe destacar que nuestra teoría necesita el valor de θ_d y predice θ_i , mientras que su polinomio de ajuste necesita conocer ambos.

4.3. Consideraciones generales

A lo largo de este capítulo hemos abordado de manera experimental, analítica y numérica la forma de gotas estáticas de base no circular. Específicamente trabajamos con gotas que resultan de la fragmentación de un filamento (Sec. 4.1) y con aquellas que pierden su simetría de revolución por encontrarse sobre un sustrato que se inclina (Sec. 4.2). A pesar de que a simple vista los casos estudiados pueden parecer muy distintos entre sí, muestran ciertas similitudes que nos llevaron a presentarlos de manera conjunta en este capítulo.

Entre las similitudes más destacadas encontramos que ambos casos involucran gotas estáticas que ven determinado su estado de equilibrio por los efectos de histéresis

estática presentados en la Sec. 3.1, donde los ángulos θ_a y θ_r juegan un rol fundamental. Para las gotas provenientes de filamentos se tiene que sobre el eje longitudinal θ_r corresponde al ángulo de equilibrio, mientras que θ_a lo es para el eje transversal. Estos mismos ángulos de equilibrio son encontrados en los extremos superior (θ_r) e inferior (θ_a) del perfil de altura $h(x, y = 0)$, cuando se trabaja con gotas sobre planos inclinados. Otra similitud se encuentra en los acercamientos analítico y numérico realizados para interpretar los resultados experimentales. Para ambos casos resolvimos analíticamente la ecuación de equilibrio resultante de considerar válida la aproximación de lubricación mientras que numéricamente lo hicimos dentro y fuera de la hipótesis mencionada.

Con esto concluimos nuestro estudio sobre configuraciones estáticas de equilibrio, específicamente gotas, y comenzamos el análisis de la dinámica de la línea de contacto. A continuación, en el Cap. 5, analizaremos la retracción de los filamentos líquidos que precede a la fragmentación que da lugar a las gotas de base no circular estudiadas en este capítulo en la Sec. 4.1.

Capítulo 5

Dinámica de retracción

Se ha visto que un posible mecanismo de generación de gotas sin simetría de revolución es la ruptura de filamentos que ponen en evidencia fenómenos de histéresis del ángulo de contacto. En esta sección se analizará el comportamiento hidrodinámico del flujo en el extremo de un filamento que demoja espontáneamente a lo largo de su eje hasta que una gota se desprende de dicho extremo. El proceso básico del rompimiento del filamento en gotas fue descrito primeramente en [84]. Consiste en una serie de rompimientos en las puntas de filamentos finitos que dejan sucesivamente gotas de tamaños similares y distribuidas bastante regularmente.

Como se muestra en la Fig. 2.8, cuando un extremo del filamento queda libre luego de una ruptura de la conexión con la gota anterior, se produce una retracción en el sentido del eje del filamento. El ángulo de contacto, al momento del corte, en dicho extremo, ϑ_x , es siempre muy bajo, por lo que la velocidad de demojado es muy alta y próxima a un valor máximo, de acuerdo a lo mostrado en la Fig. 3.11. La rápida retracción en los instantes iniciales (posteriores a la ruptura anterior) da lugar a la formación de un montículo (o cabeza) de líquido en el extremo del filamento. Dicho montículo crece en altura y ancho, y aumenta ϑ_x a medida que retrae, por lo que cada vez lo hace más lentamente hasta detenerse. Cuando el frente de retracción se encuentra prácticamente detenido, en algún lugar detrás del montículo

se forma una región más delgada (denominada cuello) que va reduciendo su altura y ancho hasta romperse, y dejar desconectados al montículo del cuerpo del filamento. Mientras que el montículo acomoda su forma dando lugar a una gota de base no circular como la estudiada en la Sec. 4.1, el nuevo extremo del filamento repite el proceso de retracción. Para analizar la dinámica de este proceso, se han medido en función del tiempo la posición del extremo que retrae, el ángulo de contacto en dicho punto, ϑ_x , el alto y el ancho máximos de la cabeza.

La técnica utilizada para la construcción de los filamentos conlleva a generar varias gotas iniciales que son sensibles a factores que no forman parte del propósito de esta tesis. Por ejemplo, para controlar la longitud de los filamentos se generan gotas romboidales en cruces con filamentos auxiliares [86]. Más aún, las condiciones iniciales pueden afectar la dinámica de retracción que conduce a la primera gota en el filamento de longitud controlada. Por lo tanto, el estudio detallado de la dinámica se realiza a partir del momento en que el proceso se repite con regularidad y lo que generalmente sucede luego de la separación de la primera gota. Este protocolo de trabajo garantiza siempre las mismas condiciones iniciales y la consecuente repetitividad del fenómeno de formación de gotas por demojado axial del filamento.

En la Fig. 5.1 se muestra (con símbolos) la evolución temporal de la posición del extremo del filamento, x_f , que se encuentra retrayendo, el ángulo de contacto en ese punto, ϑ_x , y la altura máxima de la cabeza formada, h_c , para los cuatro primeros procesos de retracción que se desarrollan en uno de los extremos de un filamento de ancho inicial w_a (ver Fig. 2.8(a)). El origen de coordenadas para la posición del frente se tomó en el punto donde cada corte tuvo lugar. La superposición casi total de cada una de las magnitudes medidas (x_f , ϑ_x , y h_c) constituye una indicación clara de la repetitividad del proceso de demojado que presenta este sistema.

A partir de los datos que se muestran en la Fig. 5.1, se construye la relación ϑ_x vs. v_{lc} , como se muestra en la Fig. 5.2. Es interesante notar que el demojado espontáneo del filamento resulta acorde con la relación $\vartheta(v_{lc})$ hallada en la Sec. 3.2 para una gota en

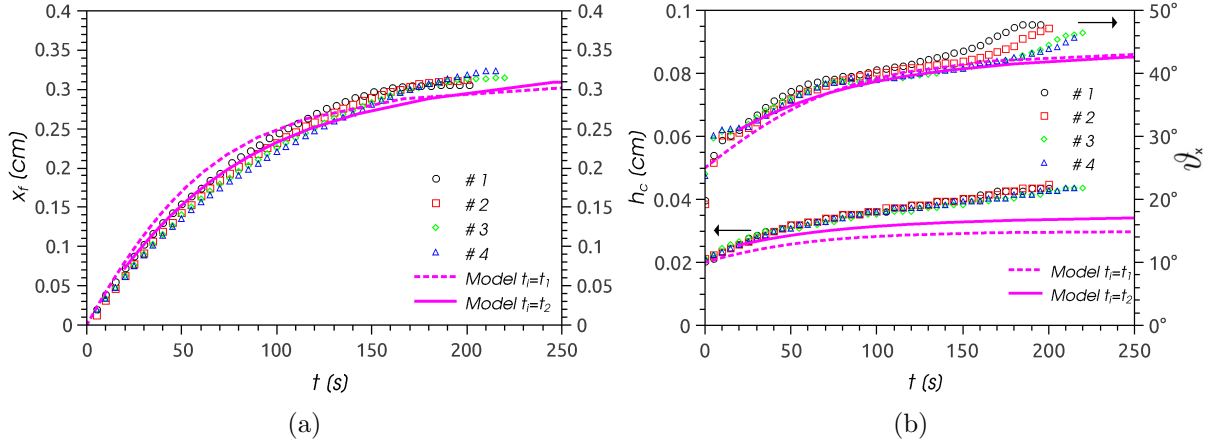


Figura 5.1: Resultados experimentales y comparación con el modelo cuando se considera una vista lateral. (a) Posición, x_f , y (b) ángulo de contacto dinámico, ϑ_x , y altura máxima, h_c , en función del tiempo. Los símbolos representan datos experimentales de diferentes procesos consecutivos. Las líneas indican los resultados de los dos modelos presentados en la Sec. 5.1.

un ciclo forzado de mojado y demojado. Este hecho confirma que dicha relación describe un fenómeno local que es independiente de la geometría del flujo.

La medición experimental de la evolución de la forma de la línea de contacto de un filamento que retrae puede verse en la Fig. 5.3 para dos filamentos de diferentes anchos. Los resultados muestran que existe un cono de apertura fija α que es siempre tangente a un punto (x_1, y_1) de la línea de contacto. Durante todo el proceso de retracción, dicho punto de la línea de contacto se mantiene sobre la recta $y = \pm(0,114x + 0,031)$ cm. Solamente se aparta de ella en los instantes finales cuando el cuello posterior se vuelve muy fino y se acerca el momento de la ruptura. El punto de intersección $(x_*, 0) = (-0,2719, 0)$ cm se tomará de aquí en adelante como el origen de coordenadas. De esta manera, la envolvente puede ser descrita como una recta de pendiente $\alpha_{cono} = 6,5^\circ$. El significado físico de este resultado será interpretado en la Sec. 5.2 a partir del análisis de las simulaciones numéricas.

En la Fig. 5.4 se muestra la posición del frente x_f , el ancho máximo en la cabeza, w_{cab} , y ancho mínimo en el cuello, w_{cue} en función del tiempo para un filamento de ancho inicial $w = 0,0665$ cm. Como se esperaba, la curva para x_f es similar a la obtenida en la Fig. 5.1(a) para un filamento visto lateralmente y de un ancho inicial diferente. En particular, para los instantes iniciales, $t < 100$ s, los datos para ambos anchos son prácticamente

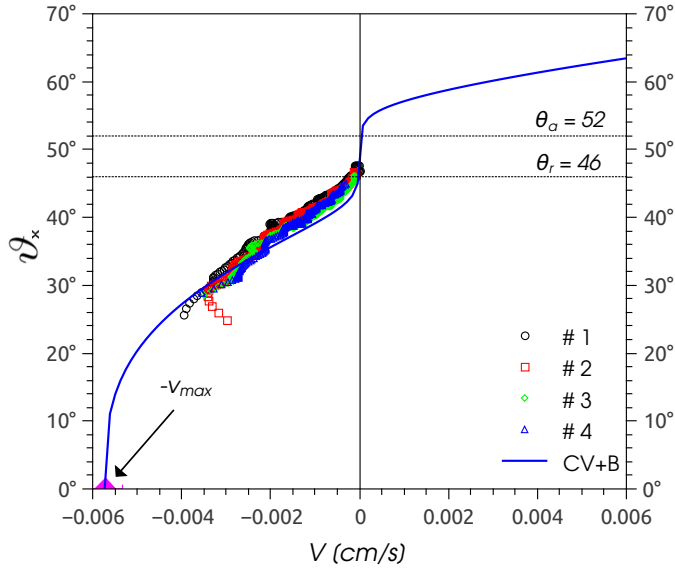


Figura 5.2: Valores del ángulo de contacto dinámico en el extremo de retracción del filamento (ϑ_x) en función de la velocidad de la línea de contacto en dicho punto. La línea sólida corresponde a la relación del modelo híbrido $CV+B$ (Ec. (3.2)) con los parámetros dados en la Ec. (3.5).

coincidentes. La mayor diferencia se presenta en los instantes finales, cuando x_f se aproxima a su valor límite. Por otro lado, la Fig. 5.4(b) muestra w_{cab} y w_{cue} , que son obtenidos como los valores máximos y mínimos del ancho a lo largo del filamento. A partir de estos datos puede verse cómo la tasa de aumento del ancho máximo disminuye cuando comienza a desarrollarse el cuello en la zona posterior ($t \approx 40$ s).

5.1. Demojado axial: Modelo de barrido

El proceso de demojado es complejo e involucra la combinación de los efectos locales en la línea de contacto y los balances de presión entre el cuerpo del filamento y la cabeza. En el simple modelo aquí planteado se tratará de tener en cuenta las características principales de la dinámica.

Se considerará que el montículo o cabeza que se forma en el extremo del filamento durante la retracción pueda ser aproximado por un casquete elipsoidal como el que se muestra

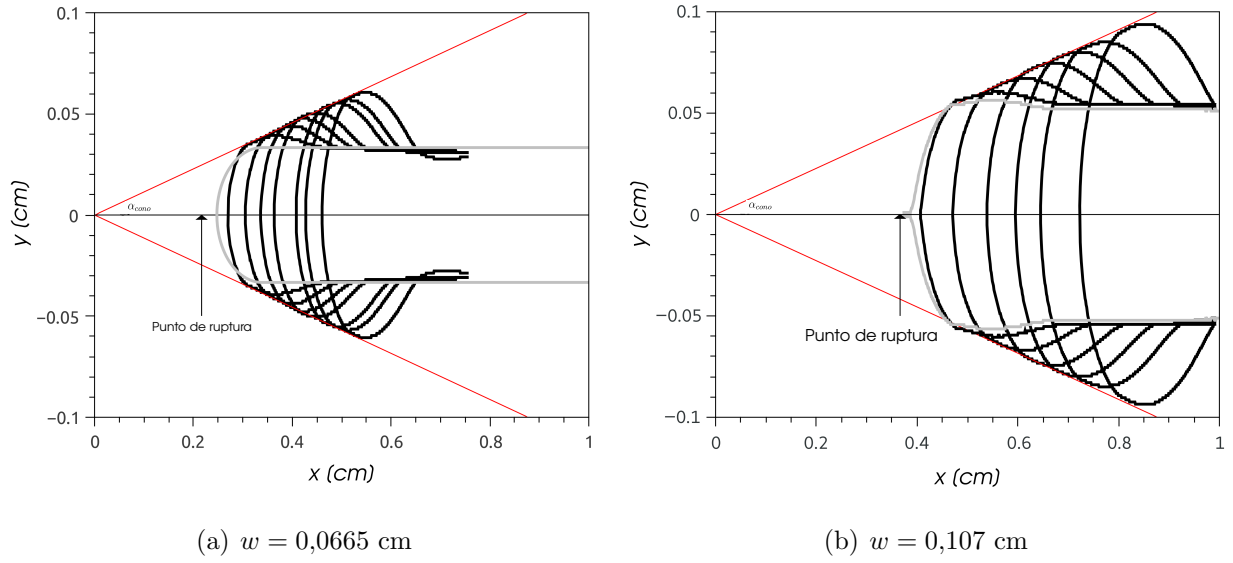


Figura 5.3: *Vista superior*. Contorno para filamentos de ancho (a) $w = 0,0665 \text{ cm}$ (Fig. 2.8(a)) y (b) $w = 0,107 \text{ cm}$. Hay que notar que el ángulo $\alpha_{cono} = 6,5^\circ$ es el mismo para ambos anchos. Las líneas grises corresponden a los contornos de estados muy tempranos, justo después de la ruptura y muy cerca del punto de corte.

en la Fig. 5.5. Este montículo con una forma geométrica simplificada se encuentra conectado en todo momento con el cuerpo del filamento, que presenta una sección transversal circular. Los semi-diámetros a lo largo de los ejes x , y y z son s_x , s_y y s_z , respectivamente, y serán considerados constantes durante toda la evolución. La distancia vertical entre el centro del elipsoide y el sustrato es z_0 , y el casquete tiene una longitud $2x_0$ en el eje x y $2y_0$ en la dirección y .

La idea clave es emular la cabeza del filamento con la parte de un elipsoide que se encuentra por encima del nivel del sustrato y considerar que el volumen de dicho casquete, V , varía a medida que el extremo del filamento avanza con el proceso de demojado. Su dinámica puede ser descrita como una superposición de un movimiento del elipsoide horizontal y uno vertical, con velocidades U y dz_0/dt , respectivamente. Dado que el elipsoide se encuentra “emergiendo” del plano del sustrato y moviéndose horizontalmente, se describirá el proceso en términos de uno cuyo centro tiene coordenadas $(x_C, 0, z_C)$ variables:

$$\frac{(x - x_C)^2}{s_x^2} + \frac{y^2}{s_y^2} + \frac{(z - z_C)^2}{s_z^2} = 1. \quad (5.1)$$

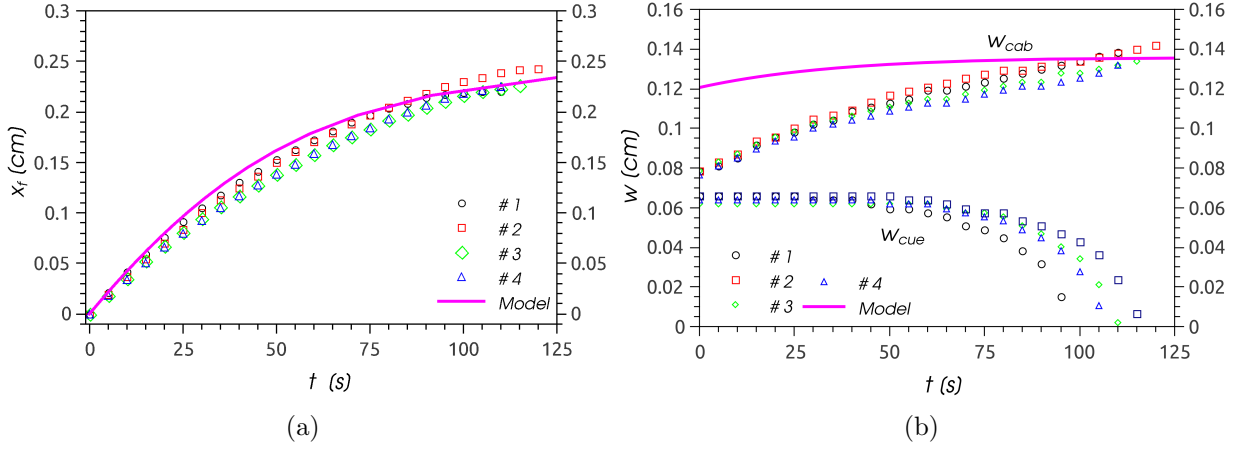


Figura 5.4: Resultados experimentales y comparación con el modelo cuando se considera una vista superior. (a) Posición del frente, x_f . (b) Ancho máximo, w_{cab} , y ancho mínimo, w_{cue} .

Por lo tanto, el volumen del casquete elipsoidal es

$$V(z_0) = \pi s_x s_y \left(\frac{2s_z}{3} - z_0 + \frac{z_0^3}{3s_z^2} \right). \quad (5.2)$$

Debido a la retracción horizontal del extremo, existe una acumulación de masa en el casquete causada por el barrido de éste hacia el filamento. Como el volumen del casquete depende de z_0 , $V(z_0)$ aumenta y su variación puede ser calculada en primera aproximación por:

$$\frac{dV}{dt} = A_f U, \quad (5.3)$$

donde A_f es el área de la sección transversal del filamento de ancho w , que, en términos del ángulo de contacto transversal, θ_a , es:

$$A_f = \left(\frac{w}{2 \sin \theta_a} \right)^2 \left(\theta_a - \frac{\sin 2\theta_a}{2} \right). \quad (5.4)$$

Si se define x_0 como la distancia entre el extremo del casquete sobre el sustrato y el centro del elipsoide x_C , o sea $x_0 = x_f - x_C$, el movimiento vertical del elipsoide también genera una variación de x_0 . En consecuencia, la velocidad de la línea de contacto a lo largo del eje x es el resultado de la superposición del desplazamiento horizontal del cuerpo del

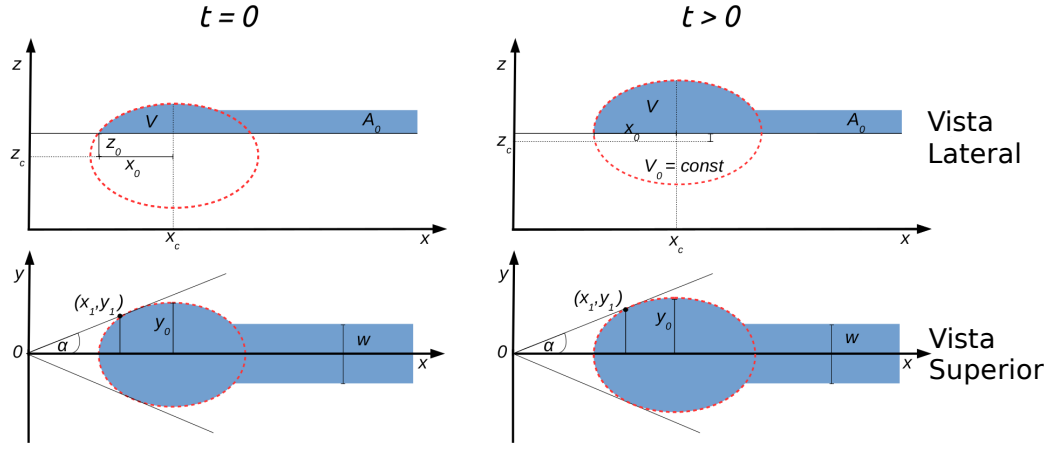


Figura 5.5: Esquema de la geometría utilizada en el modelo para representar la dinámica de retracción. En la línea superior se muestra la visión lateral para $t = 0$ y $t > 0$, mientras que la línea inferior muestra la vista desde arriba para los mismos tiempos.

elipsoide y la variación de x_0 . Luego, tenemos que

$$v_f = \frac{dx_0}{dt} + U, \quad (5.5)$$

donde $U = dx_C/dt$, y $v_f = v_{lc}(\vartheta_x) = dx_f/dt$ es la velocidad del frente en función del ángulo de contacto dinámico en ese punto, cuya forma está dada implícitamente por la Ec. (3.2). Además, el movimiento vertical del elipsoide y su desplazamiento horizontal están ligados por la relación

$$\frac{dz_0}{dx_0} = -\tan \vartheta_x. \quad (5.6)$$

Entonces, existe un aumento del volumen en la cabeza así como también una variación del ángulo de contacto, ϑ_x . Al escribir $dV/dt = V'(z_0)dz_0/dt$, las Ecs. (5.3) y (5.5) conducen a

$$\frac{dx_0}{dt} = \frac{A_f v_f(\vartheta_x)}{A_f - V'(z_0) \tan \vartheta_x}, \quad (5.7)$$

cuya integración permite comparar la evolución temporal con la mayoría de los parámetros medidos experimentalmente.

Para poder hallar los valores de las constantes s_x y s_z del elipsoide, se considera

la Ec. (5.1) en el extremo ($y = 0$),

$$\frac{x_0^2}{s_x^2} + \frac{z_0^2}{s_z^2} = 1, \quad (5.8)$$

y la pendiente (el ángulo de contacto)

$$\tan \vartheta_x = -\frac{dz_0}{dx_0} = \frac{x_0 s_z^2}{z_0 s_x^2}, \quad (5.9)$$

donde

$$x_0 = s_x \sqrt{1 - (z_0/s_z)^2}. \quad (5.10)$$

Para valores dados de x_0 , ϑ_x y h_c , las Ecs. (5.8) y (5.10) conducen a,

$$s_x = \frac{x_0}{2} \sqrt{\frac{4\xi - \xi^2 \cot \vartheta_x - 4 \tan \vartheta_x}{\xi - \tan \vartheta_x}}, \quad s_z = \frac{h_c}{2} \frac{\xi - 2 \tan \vartheta_x}{\xi - \tan \vartheta_x}, \quad (5.11)$$

donde $\xi = 2h_c/x_0$ debe satisfacer la condición $\xi < \tan \vartheta_x$, y se toman x_0 , ϑ_x , y h_c en $t = 0$.

Por otro lado, para calcular s_y se considera la Ec. (5.1) en el punto de la línea de contacto donde el ancho de la cabeza es máximo ($x = x_C$),

$$\frac{y_0^2}{s_y^2} + \frac{z_0^2}{s_z^2} = 1, \quad (5.12)$$

y la pendiente (ángulo de contacto)

$$\tan \vartheta_y = -\frac{dz_0}{dy_0} = \frac{y_0 s_z^2}{z_0 s_y^2}, \quad (5.13)$$

donde

$$y_0 = s_y \sqrt{1 - (z_0/s_z)^2}. \quad (5.14)$$

Usando las Ecs. (5.8)–(5.10) y (5.12)–(5.14) se definen las siguientes relaciones:

$$\phi \equiv \frac{s_y}{s_x} = \frac{\tan \vartheta_x}{\tan \vartheta_y} = \frac{y_0}{x_0}. \quad (5.15)$$

Por lo tanto, cualquiera de estas igualdades puede usarse para determinar s_y en términos de s_x . Dado que ϑ_x y ϑ_y no pueden ser medidos en forma simultánea, se descarta el cociente entre las tangentes. Más aún, aunque se podría intentar producir una visión del plano yz , cualquier medición del ángulo ϑ_y estaría bloqueada por las gotas de las rupturas previas. En su lugar, se considera el cociente y_0/x_0 , que puede ser medido desde las observaciones de la vista superior. A partir de una serie de experimentos con anchos diferentes y cuatro rupturas para cada uno, se encontró el valor promedio $\phi = 0,599 \pm 0,08$.

Finalmente, se obtiene la función $v_f(\vartheta_x)$ invirtiendo $\vartheta(v_{lc})$ evaluada en el extremo (ver Ec. (3.2)) y resolviendo la Ec. (5.7) de manera numérica en el tiempo. Por lo tanto, se tiene

$$t = \int_{x_{0,i}}^{x_0(t)} \frac{A_f - V'(z_0) \tan \vartheta_x(x_0)}{A_f v_f(\vartheta_x(x_0))} dx_0, \quad (5.16)$$

donde $\vartheta_x(x_0)$ está dada por la Ec. (5.9) y $x_{0,i} = x_0(t=0)$. Una vez que se encuentra x_0 en función del tiempo, se puede calcular el ángulo de contacto $\vartheta_x(x_0(t))$, la altura máxima de la cabeza $h_c(t)$ y la posición del frente

$$x_f(t) = x_0(t) - x_{0,i} + \int_{x_{0,i}}^{x_0(t)} \frac{V'(z_0)}{A_f} \tan \vartheta_x dx_0 = x_0(t) - x_{0,i} + I(x_0(t)), \quad (5.17)$$

donde la integral $I(x_0(t))$ es

$$\begin{aligned} I(x_0(t)) &= \frac{\pi s_y s_z}{A_f s_x^3} \int_{x_{0,i}}^{x_0(t)} \frac{x_0^3}{\sqrt{1 - (x_0/s_x)^2}} dx_0 \\ &= \frac{\pi s_y s_z}{3 s_x A_f} \left[(2s_x^2 + x_0^2) \sqrt{1 - (x_0/s_x)^2} \right]_{x_{0,i}}^{x_0(t)}. \end{aligned} \quad (5.18)$$

En la Fig. 5.1 se muestra la comparación de la evolución temporal predicha por el modelo con los datos experimentales cuando las constantes s_x , s_y y s_z se determinan tomando los valores de x_0 , h_c , y ϑ_x correspondientes al primer cuadro capturado luego de la ruptura ($t=0$). La curva resultante es la línea punteada magenta en la Fig. 5.1 ($t_i = t_1$).

A pesar de la simplicidad del modelo, basado en una aproximación geométrica

simple de la superficie libre (asumida como un casquete elipsoidal), el acuerdo con los experimentos es realmente bueno, excepto para el alto máximo de la cabeza, $h_c(t)$. Hay que destacar que, inmediatamente después de la ruptura, la forma de la cabeza cambia significativamente de tener un extremo en forma de punta a uno de forma redondeada. Por esta razón, durante un tiempo muy corto, del orden de los pocos segundos, la cabeza no alcanza la forma elipsoidal y entonces, una selección temprana de los valores iniciales x_0 , h_c , y ϑ_x puede conducir a una determinación imprecisa de s_x , s_y , y s_z . Más aún, dado que los perfiles de los estados iniciales son bastante planos en la parte superior, con h_c muy cercano a la altura del filamento, es muy difícil determinar x_0 con suficiente precisión. Por otro lado, las diferencias entre los experimentos y el modelo para ϑ_x y h_c en tiempos largos ($t > 150$ s) son una consecuencia de que el modelo no considera la formación del cuello que produce los cortes.

Un mejor acuerdo con los experimentos es posible si se hace un pequeño cambio. En lugar de tomar el primer cuadro luego de la ruptura para determinar los valores iniciales, resulta más conveniente usar un perfil posterior cuando la forma de la cabeza ya se aproxima a un casquete elipsoidal. Para esto, se toma como tiempo inicial al segundo cuadro (≈ 20 s después del primero). Los nuevos resultados del modelo se presentan en línea magenta sólida en la Fig. 5.1 ($t_i = t_2$). Se observa que el acuerdo con los datos experimentales mejora sustancialmente para $x_f(t)$ y $\vartheta_x(t)$, e incluso la curva de $h_c(t)$ también muestra una mejor correspondencia con los datos.

Otra característica interesante del flujo que puede ser extraída del modelo es el desplazamiento máximo del extremo que retrae, $x_{f,max}$. En realidad, de acuerdo a la Ec. (3.2), el frente se detiene cuando ϑ_x alcanza el valor θ_0 . Como el valor máximo de x_0 viene dado por la Ec. (5.9) en la forma

$$x_{0,max} = \frac{s_x^2 \tan \theta_0}{\sqrt{s_z^2 + s_x^2 \tan^2 \theta_0}}, \quad (5.19)$$

$x_{f,max}$ resulta de las Ecs. (5.17) y (5.18) para $x_0 = x_{0,max}$. Los valores de $x_{f,max}$ para las primeras cuatro gotas en la Fig. 5.1 se muestran en la Tabla 5.1. Se observa que el cociente

#	$x_{f,max}$ (cm)	F_{exp}
1	0,306	3,73
2	0,312	3,80
3	0,315	3,84
4	0,324	3,95

Tabla 5.1: Valores experimentales del cociente $F = x_{f,max}/w$ para las cuatro cabezas en la Fig. 5.1 con $w = 0,082$ cm. El valor experimental promedio es $F_{exp} = 3,83$, mientras que el teórico es $F_{teo} = 3,82$

$F = x_{f,max}/w$ es prácticamente constante en los experimentos. El correspondiente valor teórico de F es $F_{teo} = 3,82$, que está en buen acuerdo con el valor experimental promedio.

El uso del modelo para los experimentos observados desde arriba es un poco más complejo debido a la falta de información sobre los ángulos de contacto en el extremo, factor que es esencial para la dinámica del sistema. Sin embargo, tomando en cuenta la proporcionalidad de los coeficientes con w (ver Tabla 5.1), es posible inferir los valores de los semiejes del elipsoide a partir de la información de un experimento observado lateralmente. Por lo tanto, multiplicando los valores previos de s_x , s_y , y s_z por el cociente de anchos w , se pueden encontrar los resultados del modelo para este caso particular. Estos se muestran en la Fig. 5.4. A pesar de obtener indirectamente los parámetros en este caso, el modelo es capaz de predecir razonablemente bien la evolución del frente, $x_f(t)$. Por otra parte, es menos efectivo para describir los valores del ancho $w_{cab}(t)$ en este caso pues muestra valores más altos de lo esperado. Este resultado es consistente con el hecho de que los valores de $h_c(t)$ son subestimados en el caso de experimentos vistos lateralmente (Fig. 5.1(b)), lo que implica un aumento de w_{cab} para mantener la conservación de la masa. Cabe destacar que, a pesar de que los experimentos observados desde arriba no proveen información fuera del plano, y que los parámetros ingresados en el modelo dinámico son realmente escasos, los resultados para $x_f(t)$ son realmente buenos.

Estos hechos sugieren que la forma de la cabeza puede ser considerada, en primera aproximación, como un casquete elipsoidal durante la mayor parte del proceso de demojado. Dado que este modelo no incluye ninguna información acerca de la mojabilidad en el sentido

transversal, los resultados en la predicción del ancho y alto son menos precisos. Por otro lado, la evidencia experimental muestra que al considerar x_0 , h_c , y ϑ_x en tiempos sucesivos, los valores correspondientes de s_x , s_y , y s_z varían con el tiempo. En realidad, mientras que s_x oscila alrededor de un valor típico (lo que permitiría asumir un valor promedio constante), s_y y s_z aumentan continuamente con el tiempo. Teniendo en cuenta que el modelo presupone semiejes constantes, no es de extrañar que haya algunas diferencias entre el modelo y los experimentos para $h_c(t)$

5.2. Soluciones numéricas: Retracción de filamentos

En esta sección describiremos las soluciones numéricas que resultan de la simulación de la evolución del extremo de un filamento líquido desde el momento en que se produce un rompimiento hasta el siguiente. El filamento numérico tiene una distancia entre extremos lo suficientemente grande como para que los efectos de una punta no afecten a la otra. Por esta razón, se modela solamente un extremo.

Como se muestra en la Fig. 5.6(a), se considera que el filamento en el momento inicial ($t = 0$) se encuentra formado por un casquete cilíndrico de longitud L_0 y ancho $w (\ll L_0)$, con un ángulo transversal de equilibrio igual a θ_a a lo largo de las líneas de contacto laterales. Para emular lo observado experimentalmente luego de cada rompimiento, un casquete elipsoidal de largo x_0 se asume adherido al extremo del cilindro. La longitud x_0 se elige de tal manera que el ángulo de contacto en la punta coincida con el ángulo inicial dado, $\vartheta_{x,i}$. En el otro extremo del dominio numérico ($x = x_0 + L_0$), se utiliza la condición de contorno de flujo nulo dado que el fluido en esta zona (muy lejana al extremo en estudio) permanece prácticamente en reposo.

Las simulaciones se realizan resolviendo la ecuación de Navier–Stokes, tal como se describen en la Sec. 4.1.4.2. La particularidad del enfoque para este caso radica en la utilización de una apropiada condición de contorno en la línea de contacto. Aquí hemos

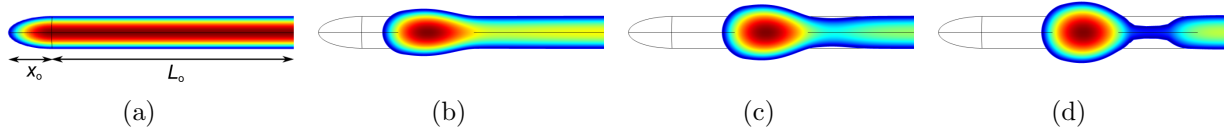


Figura 5.6: Evolución de un filamento de ancho $w = 0,552a$. La longitud inicial de la parte cilíndrica del filamento es $L_0 = 8a$, y un ángulo transversal $\theta_a = 52^\circ$. El extremo elipsoidal tiene un largo x_0 tal que $\vartheta_{x,i} = 25^\circ$. La escala de tiempo es $t_c = \mu a / \gamma = 0,1536s$. (a) $t = 0$, (b) $t = 500t_c$, (c) $t = 1000t_c$ y (d) $t = 1350t_c$.

usado fundamentalmente la Ec. (3.2) (Sec. 1.1.2) que tiene en cuenta efectos hidrodinámicos y moleculares, o alternatively la formulación hidrodinámica de Cox-Voinov (Ec. (1.6) con $\theta_m = \theta_0$) para observar las diferencias en la dinámica. En forma adimensional, la Ec. (3.2) se escribe como

$$\vartheta^3 = \arccos^3 \left[\cos(\theta_0) - \frac{1}{\Gamma} \sinh^{-1} \left(\frac{Ca}{Ca_0} \right) \right] + 9Ca \ln \left(\frac{1}{\hat{\ell}} \right) \quad (5.20)$$

donde $Ca = \mu v_{lc} / \gamma$ es el número capilar, $Ca_0 = \mu v_0 / \gamma$ y $\hat{\ell} = \ell / a$. La velocidad de la línea de contacto se calcula a partir del campo de velocidades como $Ca = N_x u + N_y v$, donde $(N_x, N_y) = (n_x, n_y) / \sqrt{n_x^2 + n_y^2}$ es el versor normal a la línea de contacto. Esta condición introduce una fuerte no linealidad en el problema ya que acopla el campo de velocidad en la zona de la línea de contacto con la condición de contorno sobre la misma.

La evolución temporal del filamento de largo $L = x_0 + L_0$ se muestra en la Fig. 5.6 donde pueden observarse los cambios en la forma de la línea de contacto y las regiones de distinto espesor.

Por otro lado, la Fig. 5.7(a) muestra el comportamiento de los campos de velocidad y presión, tanto en la zona de la cabeza como en la del cuello para un tiempo dado en el plano que contiene al eje del filamento. Se ve que en el extremo la presión es relativamente alta e induce el movimiento de demojado ($u < 0$). Dentro de la cabeza, la presión es prácticamente uniforme y aumenta conforme nos acercamos al cuello, donde alcanza el máximo valor. Esto genera un flujo hacia afuera del cuello, llevando líquido hacia la cabeza ($u < 0$)

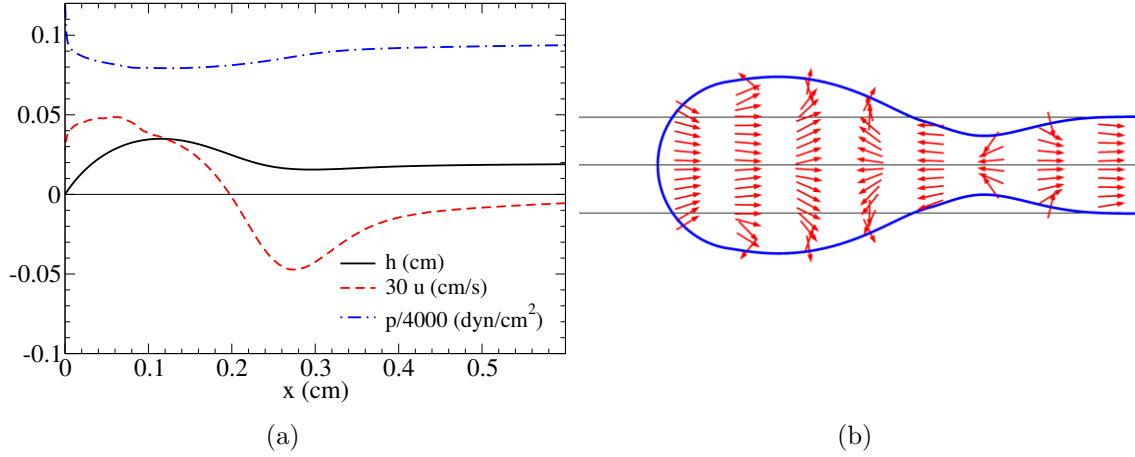


Figura 5.7: Resultados numéricos para la zona frontal y el cuello. (a) Perfil adimensional h , velocidad axial u y presión p en la superficie libre del filamento para el plano $y = 0$ en el tiempo $t = 900t_c$. (b) Campo de velocidad en un plano horizontal, cerca del sustrato, para un tiempo $t = 1300t_c$ próximo al momento de rompimiento.

y hacia el resto del filamento ($u > 0$). La Fig. 5.7(b) muestra el campo de velocidad para un plano horizontal cercano al sustrato para un tiempo muy cercano al de la ruptura. Esta imagen del campo vectorial de la velocidad ayuda a comprender la complejidad del proceso, dado que muestra la existencia de diferentes de regiones de avance y de retroceso.

En las Figs. 5.8(a) y 5.8(b) se comparan la dependencia temporal durante la retracción de la posición del frente del filamento, x_f , la altura de la cabeza, h_c , y el ángulo de contacto, ϑ_x , con los resultados experimentales (símbolos). La línea gris muestra claramente que, usando el modelo Cox-Voinov como condición de contorno en la simulación, los resultados no están en buen acuerdo con los experimentos. La línea sólida azul que representa la solución obtenida utilizando la Ec. (5.20) con los parámetros dados por la Ec. (3.5) muestra una sustancial mejora. A pesar de ello, subestima el desplazamiento del frente, el crecimiento en altura e incluso el valor del ángulo de contacto.

Cabe destacar, asimismo, que los resultados numéricos pueden depender sensiblemente de los parámetros que definen la mojabilidad del sistema en el modelo CVB en la Ec. (3.5). Estos se obtuvieron utilizando un valor medido de v_{max} , el cual tiene un error del

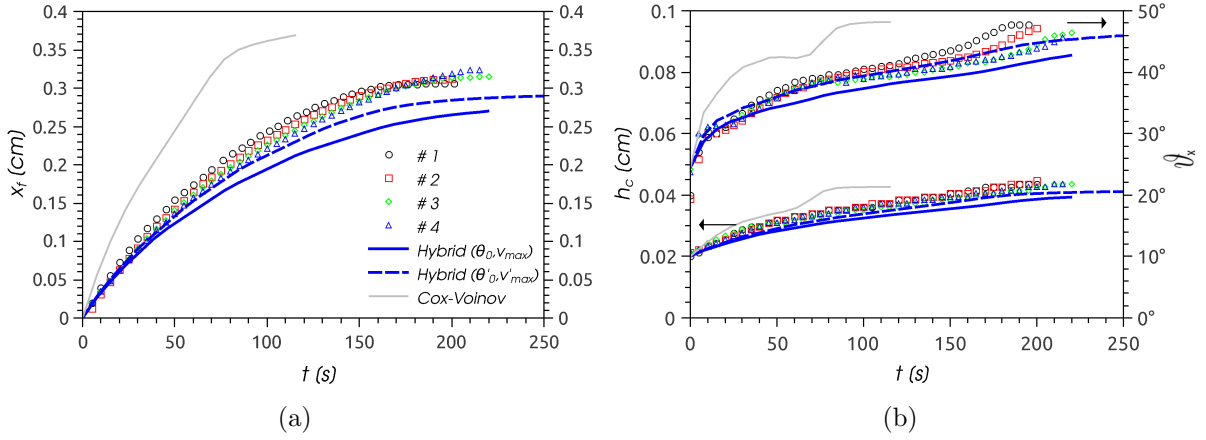


Figura 5.8: Comparación de la solución numérica con los resultados experimentales. Las líneas azules sólidas corresponden al modelo híbrido (Ec. 3.2) usando (v_{max}, θ_0) y las de guiones usando (v'_{max}, θ'_0) . Las líneas grises corresponden al modelo de Cox-Voinov (Ec.1.6).

7 %. Para analizar la sensibilidad de la solución numérica respecto de estos datos experimentales, realizamos nuevas simulaciones utilizando $v'_{max} = 1,07v_{max}$ y $\theta'_0 = 50,57^\circ$. Con estos valores se calcularon los nuevos parámetros que mejor ajustan los datos de la Fig. 3.11,

$$\Gamma' = 95,4553, \ell' = 0,0008302a = 1,24 \times 10^{-4}cm, v'_0 = 6,2121 \times 10^{-7}cm/s. \quad (5.21)$$

Los resultados que se muestran con línea de trazos azules en la Fig. 5.2 e indican una mejora en la comparación con los puntos experimentales.

La Fig. 5.9 da los perfiles de altura para cuatro tiempos diferentes, desde el estado inicial hasta la ruptura. Las soluciones numéricas corresponden al modelo CVB usando los parámetros de las Ecs. (3.5) (líneas sólidas) y (5.2) (líneas de rayas). Claramente, el modelo numérico falla al describir la zona del cuello. Probablemente, la razón de ello radique en la imposibilidad del esquema numérico de poder simular la ruptura completa, que requeriría considerar la aparición de un dominio no conexo no contemplado en este esquema

El mismo análisis puede hacerse cuando la visión del filamento es desde arriba. En este caso se obtienen, además de la posición del frente (Fig. 5.10(a)), el ancho del filamento máximo, w_{max} , y mínimo, w_{min} , que corresponden a la cabeza y al cuello, respectivamente

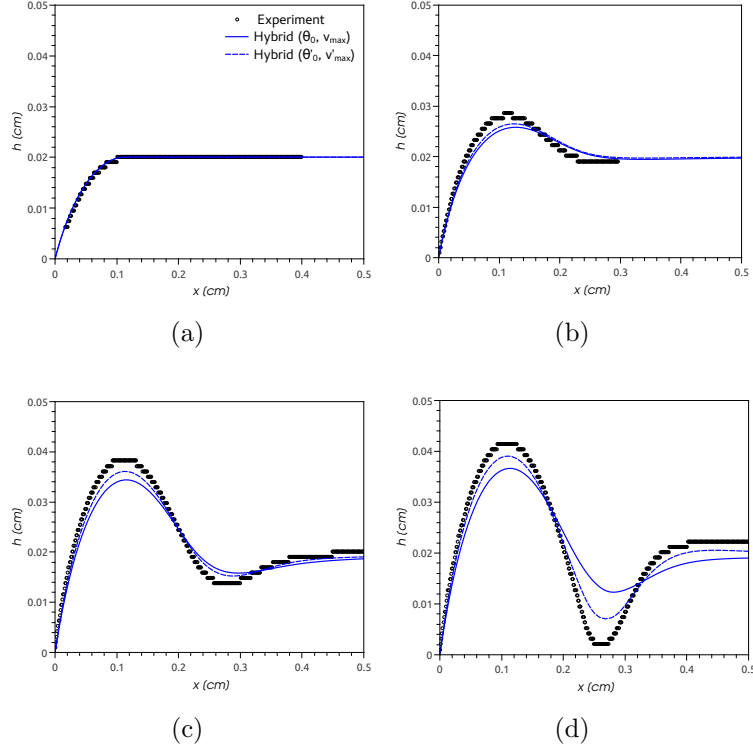


Figura 5.9: Perfiles de altura experimentales y numéricos para (a) $t = 0s$, (b) $t = 30s$, (c) $t = 130s$ y (d) $t = 165s$. Las líneas azules sólidas corresponden al modelo híbrido (Ec. 3.2) usando (v_{max}, θ_0) y las de rayas usando (v'_{max}, θ'_0) .

(Fig. 5.10(b)). Como se vio previamente, las soluciones obtenidas con el par (v'_{max}, θ'_0) se comparan mejor con los resultados experimentales.

La Fig. 5.11 muestra las soluciones numéricas y las líneas de contacto experimentales cuando el filamento es observado desde arriba. En general, se observa que las soluciones numéricas evolucionan más lentamente que los experimentos. Consideramos que este efecto también está relacionado con la dificultad del código numérico para tratar cambios de topología del dominio.

No obstante las diferencias mencionadas entre las simulaciones y los experimentos en la región de ruptura, la solución numérica es capaz de capturar correctamente la evolución de la zona da la cabeza. En efecto, la Fig. 5.12(a) muestra la existencia de una envolvente formada por dos líneas (casi rectas) que son tangentes a la línea de contacto que ya se describió al tratar con los experimentos. En contraste con de los datos experimentales

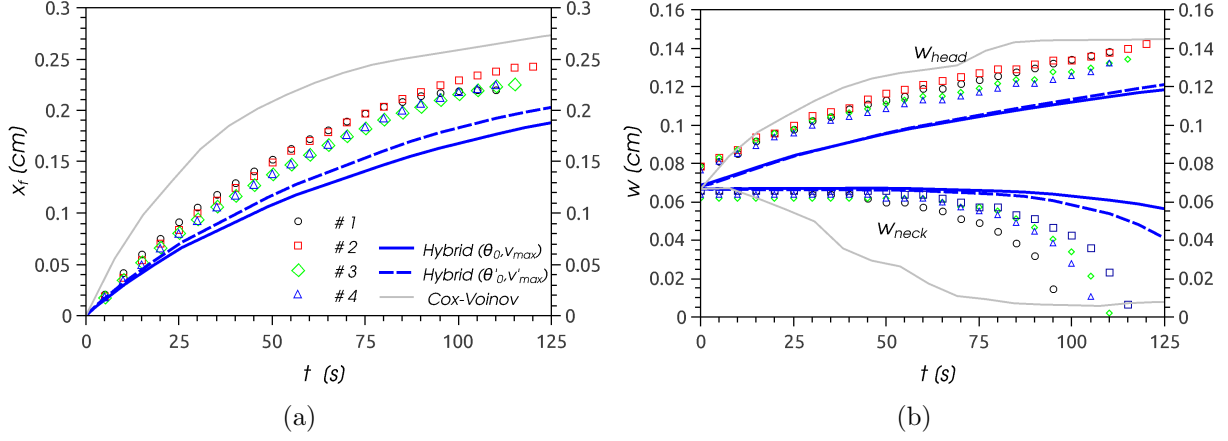


Figura 5.10: Comparación de la solución numérica con los resultados experimentales. Las líneas azules sólidas corresponden al modelo híbrido (Ec. 3.2) usando (v_{max}, θ_0) y las de guiones usando (v'_{max}, θ'_0) . Las líneas grises corresponden al modelo de Cox-Voinov (Ec.1.6).

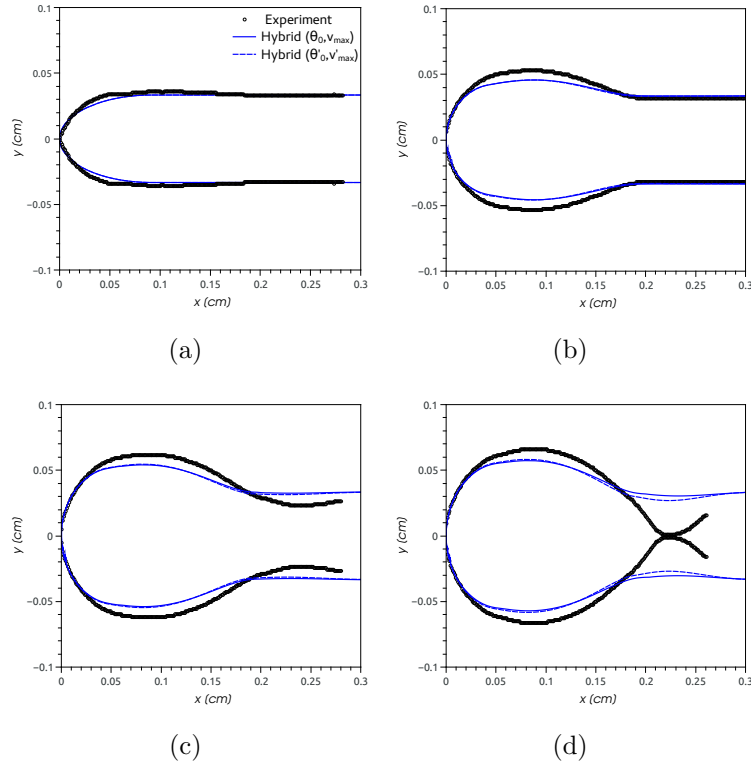


Figura 5.11: Perfiles de la línea de contacto experimentales y numéricos para (a) $t = 0$ s, (b) $t = 45$ s, (c) $t = 95$ s y (d) $t = 115$ s. Las líneas azules sólidas corresponden al modelo híbrido (Ec. 3.2) usando (v_{max}, θ_0) y las de guiones usando (v'_{max}, θ'_0) .

disponibles, la simulación permite dar el campo total de velocidades, y, en consecuencia, es posible observar que el punto de tangencia mencionado corresponde al punto donde v_{lc} es instantáneamente nula. Esto puede verse en la Fig. 5.12(b) que grafica los vectores velocidad a lo largo de toda la línea de contacto para un tiempo dado. Si $v_{lc} = 0$ en ese punto, entonces el ángulo de contacto ahí es $\vartheta = \theta_0$, y dicho punto corresponde a la transición entre las zonas de mojado y de demojado. De esta manera, la simulación numérica nos ha permitido explicar el significado de la curva envolvente observada en los experimentos (ver Fig. 5.3).

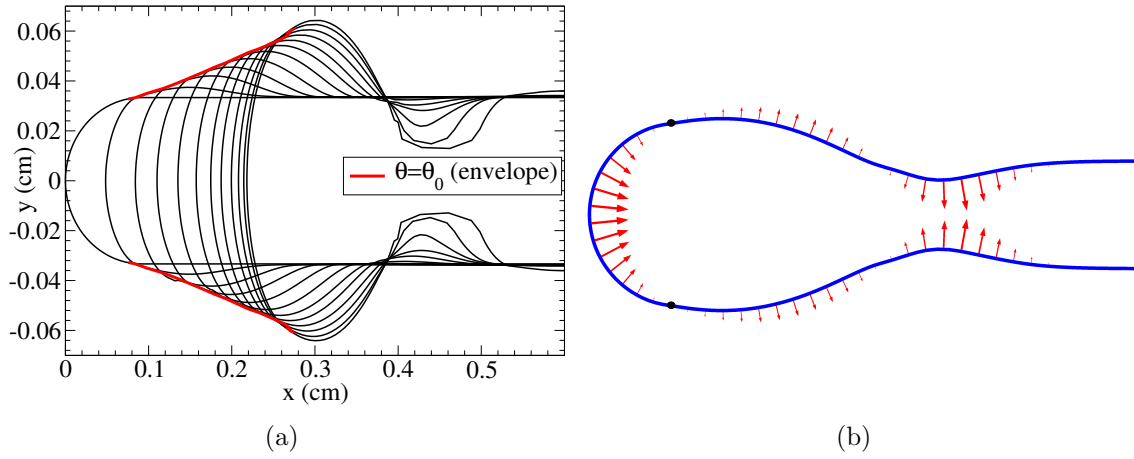


Figura 5.12: (a) Evolución temporal de la línea de contacto numérica. Las líneas rojas unen los puntos de tangencia, y forman una curva envolvente de manera similar a lo observado en los experimentos (ver también Fig. 5.3) (b) Campo de velocidades a lo largo de la línea de contacto en un tiempo intermedio.

5.3. Filamentos en planos inclinados

Un aspecto que da continuidad a lo realizado en este trabajo, y que se vincula con lo mostrado en los Caps. 4 y 5, es el análisis de la configuración que se genera cuando los filamentos evolucionan sobre planos inclinados. Resulta interesante estudiar cómo se ven afectadas tanto la dinámica de retracción de los frentes como la ubicación final de las gotas ante diferentes ángulos de inclinación, α . Específicamente nos centraremos en el estudio de filamentos largos, es decir aquéllos donde la dinámica en un extremo no se ve influenciada por lo que sucede en el cuerpo del mismo.

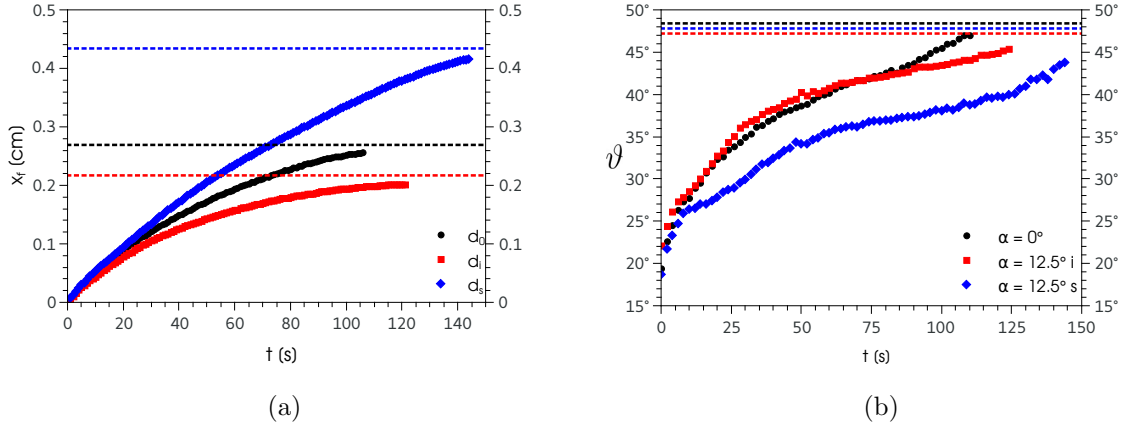


Figura 5.13: Evolución del frente de retracción de un filamento para $\alpha = 0^\circ$ (círculos negros), y para $\alpha = 12,5^\circ$: extremo inferior (retrayendo en contra de la gravedad, cuadrados rojos) y extremo superior (retrayendo a favor de la gravedad, rombos azules). (a) Posición del frente en función del tiempo y $x_{f,max}$ (líneas de rayas). (b) Ángulo de contacto en el extremo del filamento en función del tiempo y ángulo final de equilibrio (líneas de rayas).

En primer lugar, analizamos el *extremo inferior* del filamento (hacia abajo en el plano inclinado), esto es, aquél que retrae oponiéndose a los efectos gravitatorios. Aquí consideramos dos ángulos de inclinación diferentes, $\alpha = 0^\circ$ y $12,5^\circ$ y, de manera similar a lo hecho anteriormente, medimos la posición del frente, $x_f(t)$, y el ángulo de contacto en el frente, $\vartheta_x(t)$. El procedimiento básico para la captura del filamento es el mismo que se describió en la Sec. 2.3. Luego de depositar el filamento sobre el sustrato, se lo coloca de manera horizontal, se espera hasta la formación de la primera gota que se descarta por estar muy influenciada por las condiciones de preparación. Luego se miden todos los parámetros para $\alpha = 0^\circ$ que constituye el caso testigo. Una vez que el frente alcanza el reposo, y el cuello está cerca de cortarse, se inclina el sustrato, y se miden los parámetros hasta la próxima ruptura.

Tal como hemos visto al comienzo de este capítulo y en [127], cuando $\alpha = 0^\circ$ la evolución del frente de un filamento hasta la ruptura es la misma para todas las gotas (ver Fig. 1.3). En cambio, cuando el plano se inclina se observa que el desplazamiento del frente es más lento que el caso horizontal, como se muestra en la Fig. 5.13(a) para una gota típica que resulta de la retracción del extremo inferior. El efecto de frenado que se observa para

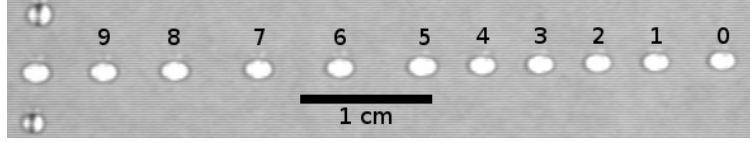


Figura 5.14: Distribución final de gotas de un filamento de ancho $w = 0,071 \text{ cm}$ cuando el sustrato es inclinado. Las gotas 1 y 8 se forman con $\alpha = 0^\circ$ y las restantes con $\alpha = 12,5^\circ$. Los efectos de la inclinación quedan evidenciados por la menor distancia entre gotas para la zona inferior (gotas 2 – 5) que para la superior (gotas 5 – 8). Las gotas 0 y 9 no son tenidas en cuenta por ser parte del proceso de generación del filamento.

$\alpha > 0$ está también relacionado con un aumento del ángulo de contacto dinámico, ϑ_x (ver Fig. 5.13(b)).

Para una gota típica del extremo superior (rombos azules), la Fig. 5.13 muestra que la velocidad de retracción aumenta y que el ángulo de contacto disminuye respecto del caso horizontal. Nótese que el apartamiento de estas dos variables es en este caso más importante para que para el extremo inferior.

Los distintos comportamientos de la retracción en los extremos inferior y superior resultan en un patrón de gotas no uniforme. La Fig. 5.14 muestra la distribución final de gotas de un filamento de ancho $w = 0,071 \text{ cm}$ cuando el proceso de fragmentación se produce con el sustrato inclinado. Específicamente, las gotas 0 y 9 son descartadas (por estar influenciadas por las condiciones de generación del filamento), las gotas 1 y 8 se forman con $\alpha = 0^\circ$, la 2, 3 y 4 corresponden al extremo inferior, la 6 y 7 al superior y la gota 5 es la intermedia que sufre ambos efectos gravitatorios, uno a derecha (inferior) y otro a izquierda (superior).

También hemos medido la distancia total recorrida por cada frente de retracción, $x_{f,max}$, antes de alcanzar el equilibrio para dar lugar finalmente a este patrón. Estos desplazamientos se muestran en la Fig. 5.15 para las distintas gotas. Puede verse que si nos concentramos en la zona inferior (gotas 2 – 5) o superior (gotas 5 – 7), $x_{f,max}$ es una constante diferente para cada zona. La transición se produce en la gota 5 que corresponde a la región central del filamento. La Fig. 5.15 muestra para su comparación los valores medidos de $x_{f,max}$ para las gotas 1 y 8 que corresponden a $\alpha = 0^\circ$ (círculos negros).

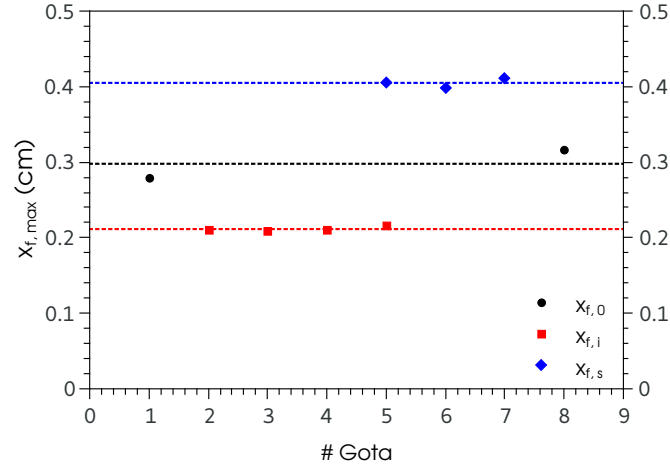


Figura 5.15: Distancia máxima recorrida por el frente después de cada ruptura hasta la formación de la gota. Los círculos negros corresponden a $\alpha = 0^\circ$, los cuadrados rojos al extremo inferior para $\alpha = 12,5^\circ$ y los rombos azules al extremo superior para este α . Las líneas de puntos representan los promedios.

Estos resultados indican que mediante efectos gravitatorios es posible controlar el posicionamiento de las gotas a lo largo de un arreglo unidimensional y sería interesante poder profundizar en ellos en futuros trabajos.

Capítulo 6

Conclusiones

A lo largo de esta tesis se han estudiado aspectos relevantes para determinar la interacción entre líquidos y sólidos cuando éstos se ponen en contacto. Basados en una fuerte evidencia experimental, se desarrollaron modelos teóricos y numéricos que permiten analizar e interpretar detalladamente diferentes situaciones de mojado. Se consideraron varias configuraciones para pequeños volúmenes de PDMS colocados sobre un sustrato de vidrio previamente recubierto con un compuesto a base de flúor. A continuación se resumirán los resultados más relevantes y la conclusiones a las que se ha arribado.

Uno de los primeros objetivos planteados para este trabajo fue la caracterización en detalle del líquido a utilizar a lo largo de todas las experiencias. Si bien se contaba con información nominal provista por el fabricante, determinar específicamente las propiedades de las muestras utilizadas de PDMS resultó fundamental para obtener resultados cuantitativos precisos. De esta manera, se lograron obtener los valores de la densidad $\rho = 0,967g/cm^3$, la tensión superficial $\gamma = 21,0mN/m$ y la viscosidad $\mu = 2383,75cP$, así como su dependencia con la temperatura.

Además del líquido empleado, los sustratos son la otra parte fundamental del sistema estudiado. Se determinó el mejor protocolo de preparación de los sustratos que garantice su homogeneidad y elimine efectos espurios en los experimentos. Esto se verificó

con una medición elipsométrica del espesor del recubrimiento utilizado, que comprobó la confiabilidad del mismo y que, por lo tanto, las variaciones del espesor encontradas son tan pequeñas que no afectan la homogeneidad de la mojabilidad estática ni dinámica del sistema.

Aunque contar con un sustrato que permita tener ángulos pequeños simplificaría el análisis teórico de los resultados con modelos sencillos de lubricación, resulta más importante asegurar condiciones de mojabilidad homogéneas y reproducibles que permitan obtener datos confiables. Por este motivo, se decidió trabajar con los sustratos de vidrios recubiertos con la solución fluorada EGC-1700.

Un aspecto fundamental que se ha puesto en relevancia en esta tesis es la necesidad de un buen estudio cuantitativo experimental y teórico de los efectos producidos por la histéresis del ángulo de contacto. Para ello, hemos analizado en detalle los ciclos de histéresis en condiciones estática y dinámica, ya que éstos definen el comportamiento de la línea de contacto sobre el sustrato.

En el caso estático, las configuraciones empleadas para determinar el rango completo de histéresis a través de los ángulos θ_{min} y θ_{max} consistieron en la variación del volumen de la gota y en la inclinación del sustrato que la sostiene. Si bien el primer procedimiento es muy utilizado en la bibliografía para determinar los límites del rango de histéresis, el segundo constituye un aporte novedoso en este tema. En la bibliografía generalmente se encuentra que el fenómeno de histéresis está caracterizado generalmente sólo por sus ángulos extremos. Aquí, hemos encontrado, además, que existe una zona de transición, donde la línea de contacto tiene la capacidad de desplazarse casi estáticamente para encontrar nuevos estados de equilibrio en los intervalos $\theta_{min} < \theta < \theta_r$ y $\theta_a < \theta < \theta_{max}$. Estos efectos resultaron cuantitativamente idénticos para los dos métodos empleados, confirmando así que las propiedades de mojabilidad del sistema están definidas exclusivamente por factores locales.

Para el caso dinámico, es decir cuando la línea de contacto se encuentra en movimiento respecto del sustrato, se empleó el método de variación de volumen en forma rápida y cíclica. De esta manera, se obtuvo una relación entre la velocidad de la línea de contacto, v_{lc} ,

y el ángulo de contacto dinámico, ϑ . A través de estos datos experimentales, conjuntamente con la medición de la velocidad máxima de retracción de un film líquido sobre el sustrato, se desarrolló un modelo híbrido para describir la física del mojado dinámico. Este modelo involucra tanto los efectos hidrodinámicos (incluyendo disipación viscosa) como los de cinética molecular que ocurren en la micro escala de la línea de contacto. De esta manera, se obtuvo la relación constitutiva $\theta(v_{lc})$ que juega un rol fundamental para comprender la dinámica de mojado y demojado de las configuraciones estudiadas, tales como la de un filamento.

Los efectos de histéresis conducen a que, bajo determinadas circunstancias, se formen gotas cuya huella (o base) no sea circular (ver Cap. 4). En particular, aquí estudiamos aquellas gotas que resultan a partir del rompimiento de filamentos líquidos horizontales, o que se deforman debido a la inclinación del sustrato donde están depositadas.

Para ambas configuraciones fuimos capaces de obtener, mediante técnicas ópticas, la forma de la línea de contacto y el perfil de altura (o espesor). Las gotas de filamentos se caracterizan por ser más anchas en la dirección longitudinal (eje x) que en la transversal (eje y). Además, se tiene que el ángulo de contacto en el eje longitudinal viene dado por θ_r , dado que es la consecuencia de la retracción (demojado) del filamento, mientras que en el transversal es θ_a debido a que la línea de contacto tuvo que mojar (avanzar) para aumentar el ancho de la gota. Las gotas en planos inclinados presentan cambios significativos respecto a las del caso horizontal, sobre todo para la zona inferior. Su línea de contacto se desplaza hacia abajo generando una elongación de la huella que la aparta de la forma circular original. Asimismo, el punto de altura máxima de la gota deja de estar en el centro para desplazarse hacia abajo. Estas deformaciones presentan la particularidad de no ser iguales para el mismo ángulo de inclinación α . Como que la forma de la gota está fuertemente determinada por los efectos de la histéresis del ángulo de contacto, ésta depende del sentido de variación de $|\alpha|$.

Se calculó la forma de las gotas resultantes de la ruptura de un filamento resolviendo la ecuación de equilibrio de presiones dentro de la teoría de ondas largas (aproximación de lubricación). Se han obtenido dos tipos de soluciones analíticas para la forma de la gota:

una en coordenadas cartesianas y otra en polares. La principal ventaja de estas soluciones es su capacidad de predecir, a partir de muy pocos parámetros experimentales, varios detalles de la gota que son difíciles de medir a partir de muy pocos parámetros medidos, tales como los anchos máximo y mínimo de la gota y los ángulos sobre los ejes de simetría. La precisión de estas predicciones se evaluó por comparación con mediciones directas de la forma de la línea de contacto y del perfil de altura. En general se obtuvo un muy buen acuerdo. También se comparó al modelo con la distribución angular de θ a lo largo de toda la periferia de la gota medida a través de una técnica refractiva. Para la solución en coordenadas cartesianas se usaron tres parámetros medibles, mientras que la obtenida en coordenadas polares es más detallada y requiere cuatro, debido al orden de truncamiento elegido para la serie. Resulta interesante notar que a partir de la solución en coordenadas cartesianas se encontró una simple relación entre los anchos y los ángulos de la gota sobre los ejes de simetría, la cual se comprobó experimentalmente.

Las soluciones teóricas para gotas sobre planos inclinados requieren algunas adaptaciones respecto a las halladas para los casos horizontales debido a los efectos gravitatorios en la dirección de la pendiente. Las soluciones analíticas en coordenadas polares reproducen muy bien la forma de la gota, y nos permiten predecir la distribución del ángulo de contacto sobre su contorno, $\theta(\varphi)$. Esta variable resulta difícil de medir dado que todo el sistema óptico debe inclinarse junto con el plano. La implementación de una técnica refractiva como la empleada en los casos horizontales requiere una excelente alineación óptica que garantice la perpendicularidad entre el haz láser y el sustrato, y además que éste se encuentre paralelo a la pantalla. Este es un interesante posible tema para trabajos futuros.

Dado que los ángulos de contacto experimentales son relativamente altos y las soluciones teóricas de lubricación suponen ángulos pequeños, se desarrollaron simulaciones numéricas de las ecuaciones completas de Navier–Stokes para determinar las posibles diferencias debidas a la aproximación realizada. Por un lado, se obtuvo la forma de la gota a partir de la solución de equilibrio considerando la ecuación completa, es decir sin restricciones en

las pendientes que puede tomar la solución. En todos los casos, los resultados numéricos obtenidos se encuentran dentro del error experimental, y las comparaciones realizadas son satisfactorias. Además, estos resultados están en concordancia con lo reportado por otros autores, tanto teórica como experimentalmente. El mayor inconveniente que presenta la implementación de esta solución numérica es que se requiere conocer la forma completa de la línea de contacto, que determina el dominio de integración. Los modelos teóricos hallados en la literatura para describir la relación $\theta(\varphi)$ en gotas sobre planos inclinados se encuentran limitados a pequeños ángulos de inclinación y pequeños volúmenes, donde la huella gota puede ser considerada prácticamente circular. Nuestros resultados numéricos para $\theta(\varphi)$ que no tienen restricciones en α o V han sido validados para las condiciones restrictivas de las teorías (esto es, $\alpha \ll 1$ y $V \ll a^3$).

Complementariamente, se consideraron numéricamente filamentos líquidos que evolucionan en una única gota. Para esto, se ha tenido en cuenta un modelo de deslizamiento sobre la línea de contacto (condición de Navier), y se han introducido los efectos de histéresis observados experimentalmente utilizando una distribución espacial $\theta(x, y)$ sobre el sustrato. Se pidió que en la región originalmente ocupada por el filamento se tenga demojado de ángulo fijo ($\theta = \theta_r$), y que haya mojado de ángulo fijo por fuera de ella ($\theta = \theta_a$), con una transición suave en una pequeña zona que conecta ambas regiones. Estas soluciones numéricas fueron validadas por comparación con soluciones teóricas para ángulos pequeños (ver Sec. 4.1.4.2), y con los resultados experimentales para $\theta \approx 50^\circ$. Los resultados obtenidos están en muy buen acuerdo con los experimentales especialmente para la huella de la gota y para el perfil de altura. Las mayores diferencias se observan en la distribución del ángulo de contacto, donde se observan regiones con valores de θ_a y θ_r más anchas en φ , generando así transiciones más abruptas que las observadas experimentalmente.

Así como la histéresis determina la forma de una gota sobre un plano inclinado o la forma de la resultante de la fragmentación de un filamento líquido, también afecta la dinámica previa hasta alcanzar el estado de equilibrio. Específicamente, se analizó aquí

la dinámica involucrada en la retracción axial de un filamento líquido depositado sobre un sustrato horizontal con condiciones de mojabilidad parcial. Observamos que, tanto el movimiento de retracción como el consecuente derrame en sentido transversal, están fuertemente condicionados por el valor del ángulo de contacto en cada punto de la línea de contacto. La descripción completa de la evolución del filamento se realiza a través de la medición experimental de algunos parámetros como la posición de frente, el ángulo de contacto en el extremo, la altura y ancho de la cabeza, el ancho del cuello de ruptura y la forma de la línea de contacto.

Se desarrolló un modelo simple que permite reproducir la principales características del flujo de retracción en el caso horizontal. Este modelo presenta muy buenos resultados en la predicción de la retracción y del ángulo de contacto, pero presenta discrepancias con lo observado para la evolución del ancho, hecho que puede atribuirse a que no se incluyeron los efectos de histéresis en la dirección transversal.

Para una descripción más detallada se resolvieron numéricamente las ecuaciones de Navier–Stokes incluyendo los efectos de histéresis mediante una relación $\vartheta(v_{lc})$ dada por un modelo híbrido. Las simulaciones describen razonablemente la evolución del filamento. Sin embargo, se observan diferencias, sobre todo temporales, para algunas variables medidas experimentalmente tales como como la posición del frente. Un hecho relevante que se analizó mediante las simulaciones numéricas fue la propiedad que presenta la línea de contacto de la cabeza de evolucionar contenida dentro de una envolvente (o cono). Este fenómeno observado en los experimentos se correlaciona en las simulaciones con la envolvente formada por la línea (casi recta) que une los puntos de la línea de contacto con velocidad normal nula para diferentes tiempos. Resulta un hecho notable que en estos puntos el ángulo de contacto es igual a su valor medio, θ_0 , del ciclo de histéresis, o sea que son los puntos que dividen las regiones de avance (mojado) y de retroceso (demojado) de la cabeza.

En resumen, se implementaron técnicas de caracterización de líquidos y de preparación y caracterización de sustratos y se analizaron los efectos de histéresis del ángulo

de contacto tanto en casos estáticos como dinámicos. Los métodos independientes para medir la histéresis del ángulo de contacto dieron resultados idénticos. Además, se estudió en detalle experimental, teórica y numéricamente tanto la forma de gotas en equilibrio, cuya línea de contacto no es circular, como así también la evolución del frente de retracción de un filamento.

Varios de los temas analizados en esta tesis resultan interesantes porque permiten un mayor control sobre la ubicación y morfología de gotas en sustratos. Esto tiene implicaciones tecnológicas, especialmente a escalas nanométricas, donde por supuesto los efectos gravitatorios son despreciables, pero no los de otras fuerzas tales como las capilares y las viscosas [86, 128].

Como cierre de este trabajo queremos destacar la importancia que tiene comprender detalladamente los procesos de mojado y demojado para interpretar situaciones naturales o para contribuir en el desarrollo de nuevas técnicas industriales. Los fenómenos de interacción entre líquidos y sólidos reales son procesos complejos, por lo que consideramos que los aportes realizados en esta tesis representan una contribución novedosa dentro de este campo.

Bibliografía

- [1] P.-G de Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quere. *Capillarity and Wetting Phenomena : Drops, Bubbles, Pearls, Waves*. Springer, 2002.
- [2] P. Panek, M. Lipiński, and J. Dutkiewicz. Increased efficiency of solar cells protected by hydrophobic and hydrophilic anti-reflecting nanostructured glasses. *J. Mater Sci.*, 40:1459–1463, 2005.
- [3] E. Baquedano, L. Torné, P. Caño, and P. A. Postigo. Increased efficiency of solar cells protected by hydrophobic and hydrophilic anti-reflecting nanostructured glasses. *Nanomaterials*, 7:437–449, 2017.
- [4] H.A. Atwater and A. Polman. Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nat. Materials*, 9:205, 2010.
- [5] J. L. Wu, F. C. Chen, Y. S. Hsiao, F. C. Chien, C. H. Kuo P. L. Chen, M. H. Huang, and C. S. Hsu. Surface plasmonic effects of metallic nanoparticles on the performance of polymer bulk heterojunction solar cells. *ACS Nano*, 5:959–967, 2011.
- [6] N. N. Halas S. Lal, W. S. Chang, S. Link, and P. Nordlander. Plasmons in strongly coupled metallic nanostructures. *Chem. Rev.*, 111:3913–3961, 2011.
- [7] F. Le, D. W. Brandl, Y. A. Urzhumov, H. Wang, J. Kundu; N. J. Halas, J. Aizpurua, and P. Nordlander. Metallic nanoparticle arrays: A common substrate for both surface-enhanced raman scattering and surface-enhanced infrared absorption. *ACS Nano*, 2:707–718, 2008.

- [8] P. Christopher, H. L. Xin, and S. Linic. Visible-light-enhanced catalytic oxidation reactions on plasmonic silver nanostructures. *Nat.Chem*, 3:467–472, 2011.
- [9] E. Ozbay. Plasmonics: Merging photonics and electronics at nanoscale dimensions. *Science*, 311:189–193, 2006.
- [10] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnar, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger. Spintronics: A spin-based electronics vision for the future. *Science*, 294:1488–1495, 2001.
- [11] Y. Wu, J. D. Fowlkes, N. A. Roberts, J. A. Diez, L. Kondic, A. G. González, and P. D. Rack. Competing liquid phase instabilities during pulsed laser induced self-assembly of copper rings into ordered nanoparticle arrays on sio₂. *Langmuir*, 27:13314, 2011.
- [12] J. Diez and L. Kondic. On the breakup of fluid films of finite and infinite extent. *Phys. Fluids*, 19:072107, 2007.
- [13] Jason D. Fowlkes, Lou Kondic, Javier A. Diez, Alejandro G. Gonzalez, Yueying Wu, Nick A. Roberts, Cliff E. McCold, and Philip D. Rack. Parallel assembly of particles and wires on substrates by dictating instability evolution in liquid metal films. *Nanoscale*, 4:7376–7382, 2012.
- [14] J. D. Fowlkes, N. A. Roberts, Y. Wu, J. A. Diez, A. G. González, C. Hartnett, K. Mahady, S. Afkhami, L. Kondic, and P. D. Rack. Hierarchical nanoparticle ensembles synthesized by liquid phase directed self-assembly. *Nano Lett.*, 14:774–782, 2014.
- [15] N. A. Roberts, J. D. Fowlkes, K. Mahady, S. Afkhami, L. Kondic, and P. D. Rack. Directed assembly of one- and two-dimensional nanoparticle arrays from pulsed laser induced dewetting of square waveforms. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5:4450–4456, 2013.

- [16] J. D. Fowlkes, L. Kondic, J. Diez, and P. D. Rack. Self-assembly versus directed assembly of nanoparticles via pulsed laser induced dewetting of patterned metal films. *Nano Lett.*, 11:2478, 2011.
- [17] P. G. de Gennes. Wetting: Statics and dynamics. *Rev. Mod. Phys.*, 57:827, 1985.
- [18] J. C. Berg. *Surfactant Science Series, Vol. 49: Wettability*. Marcel Dekker, Inc., New York, 1993.
- [19] J. B. Bostwick and P.H. Steen. Stability of constrained capillary surfaces. *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 47:539–568, 2015.
- [20] A. Oron, S. H. Davis, and S. G. Bankoff. Long-scale evolution of thin liquid films. *Rev. Mod. Phys.*, 69:931, 1997.
- [21] R. V. Craster and O. K. Matar. Dynamics and stability of thin liquid films. *Rev. Mod. Phys.*, 81:1131, 2009.
- [22] Thomas Young. Iii. an essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95:65–87, 1805.
- [23] A. Dupré and P. Dupré. *Théorie mécanique de la chaleur par Athanase Dupré*. Landmarks of science. Monographs. Gauthier-Villars, 1869.
- [24] D. H. Michael and P. G. Williams. The equilibrium and stability of sessile drops. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 354:127–136, 1977.
- [25] J. F. Joanny and P. G. de Gennes. A model for contact line hysteresis. *J. Chem. Phys.*, 81:552, 1984.
- [26] L. Gao and T. J. McCarthy. Contact angle hysteresis explained. *Langmuir*, 22:6234–6237, 2006.
- [27] H. B. Eral, D. J. C. M. Mannetje, and J. M. Oh. Contact angle hysteresis: a review of fundamentals and applications. *Colloid Polym Sci.*, 291:247–260, 2013.

- [28] A. Giacomello, L. Schimmele, and S. Dietrich. Wetting hysteresis induced by nanodefects. *Proc. Nat. Acad. Sc.*, E:262–271, 2015.
- [29] G. Whyman, E. Bormashenko, and T. Stein. The rigorous derivation of Young, Cassie-Baxter and Wenzel equations and the analysis of the contact angle hysteresis phenomenon. *Chem. Phys. Lett.*, 450:355–359, 2008.
- [30] A.J.B. Milne, B. Defez, M. Cabrerizo-Vílchez, and A. Amirfazli. Understanding (sessile/constrained) bubble and drop oscillations. *Adv. Coll. and Interface Sci.*, 203:22–36, 2014.
- [31] C.G.L. Furmidge. Studies at phase interfaces. i. the sliding of liquid drops on solid surfaces and a theory for spray retention. *Journal of Colloid Science*, 17(4):309 – 324, 1962.
- [32] J.J. Bikerman. Sliding of drops from surfaces of different roughnesses. *J. Coll. Int. Sci.*, 1950.
- [33] E. B. Dussan. On the ability of drops or bubbles to stick to non-horizontal surfaces of solids. *Journal of Fluid Mechanics*, 1983.
- [34] E. B. Dussan. On the ability of drops or bubbles to stick to non-horizontal surfaces of solids 2. small drops or bubbles having contact angles of arbitrary size. *Journal of Fluid Mechanics*, 1985.
- [35] E. B. Dussan. On the ability of drops to stick to surfaces of solids 3. the influence of the motion of the surrounding fluid on dislodging drops. *Journal of Fluid Mechanics*, 1987.
- [36] N. Janardan and M. V. Panchagnula. Effect of the initial conditions on the onset of motion in sessile drops on tilted plates. *Colloids and Surfaces A*, 456:238–245, 2014.

- [37] F. J. Montes Ruiz-Cabello, M. A. Rodríguez-Valverde, and M. A. Cabrerizo-Vílchez. Equilibrium contact angle or the most-stable contact angle? *Advances in Colloid and Interface Science*, 206:320–327, 2014.
- [38] Abraham Marmur and Eyal Bittoun. When wenzel and cassie are right: Reconciling local and global considerations. *Langmuir*, 25(3):1277–1281, 2009. PMID: 19125688.
- [39] G.R. Duursma, K. Sefiane, and S. David. Advancing and receding contact lines on patterned structured surfaces. *Chemical Engineering Research and Design*, 88(5):737 – 743, 2010.
- [40] Damien Debuisson, Vincent Senez, and Steve Arscott. Tunable contact angle hysteresis by micropatterning surfaces. *Applied Physics Letters*, 98(18):184101, 2011.
- [41] T. D. Blake and J. M. Haynes. Kinetics of liquid/liquid displacement. *J. Colloid. Interface Sci.*, 30:421, 1969.
- [42] O.V. Voinov. Hydrodynamics of wetting. *Fluid Dyn.*, 11:714, 1976.
- [43] R.G. Cox. The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. part 1. viscous flow. *J. Fluid Mech.*, 168:169, 1986.
- [44] P. G. Petrov and J. G. Petrov. A combined molecular–hydrodynamic approach to wetting kinetics. *Langmuir*, 8:1762, 1992.
- [45] Rosa Di Mundo and Fabio Palumbo. Comments regarding ‘an essay on contact angle measurements’. *Plasma Processes and Polymers*, 8:14–18, 2011.
- [46] Michaela Müller and Christian Oehr. Comments on “an essay on contact angle measurements” by strobel and lyons. *Plasma Processes and Polymers*, 8(1):19–24, 2011.
- [47] Mark Strobel and Christopher S. Lyons. An essay on contact angle measurements. *Plasma Processes and Polymers*, 8(1):8–13, 2011.

- [48] C. Bourges-Monnier and M. E. R. Shanahan. Influence of evaporation on contact angle. *Langmuir*, 11(7):2820–2829, 1995.
- [49] F. J. Montes Ruiz-Cabello, M. A. Rodríguez-Valverde, A. Marmur, and M. A. Cabrerizo-Vílchez. Comparison of sessile drop and captive bubble methods on rough homogeneous surfaces: A numerical study. *Langmuir*, 27(15):9638–9643, 2011.
- [50] E. Pierce, F.J. Carmona, and A. Amirfazli. Understanding of sliding and contact angle results in tilted plate experiments. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 323(1):73 – 82, 2008. Bubble and Drop Interfaces.
- [51] Rafael Tadmor, Prashant Bahadur, Aisha Leh, Hartmann E. N’guessan, Rajiv Jaini, and Lan Dang. Measurement of lateral adhesion forces at the interface between a liquid drop and a substrate. *Phys. Rev. Lett.*, 103:266101, Dec 2009.
- [52] T. D. Blake. The physics of moving wetting lines. *J. Colloid and Interface Sci.*, 299:1–13, 2006.
- [53] D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu, J. Meunier, and E. Rolley. Wetting and spreading. *Rev. Mod. Phys.*, 81:739, 2009.
- [54] J. H. Snoeijer and B. Andreotti. Moving contact lines: Scales, regimes, and dynamical transitions. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 45:269–292, 2013.
- [55] Chun Huh and L. E. Scriven. Hydrodynamic model of steady movement of a solid /liquid/fluid contact line. *J. Colloid Interface Sci.*, 35:85, 1971.
- [56] E. B. Dussan V and S. Davis. On the motion of a fluid–fluid interface along a solid surface. *J. Fluid Mech.*, 65:71, 1974.
- [57] E. B. Dussan V. The moving contact line: the slip boundary condition. *J. Fluid Mech.*, 77:665, 1976.

- [58] J. C. Berg, editor. *Surfactant Science Series, Vol. 49: Wettability*. Marcel Dekker, Inc., New York, 1993.
- [59] P. J. Haley and M. J. Miksis. The effect of the contact line on droplet spreading. *J. Fluid Mech.*, 223:57, 1991.
- [60] L. M. Hocking. A moving fluid interface on a rough surface. *J. Fluid Mech.*, 76:801, 1976.
- [61] L. M. Hocking. A moving fluid interface. part 2. the removal of the force singularity by a slip flow. *J. Fluid Mech.*, 79:209, 1977.
- [62] L. M. Hocking. Sliding and spreading of thin two-dimensional drops. *Q. J. Mech. Appl. Math.*, 34:37, 1981.
- [63] T. D. Blake. Dynamic contact angles and wetting kinetics. *Wettability*, 251, 1993.
- [64] T. D. Blake and J. De Coninck. The influence of solid–liquid interactions on dynamic wetting. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 96:21–36, 2002.
- [65] J. I. Frenkel. *Kinetic Theory of Liquids*. Oxford University Press, Oxford, 1946.
- [66] Glasstone, K. J. Laidler, and H. Eyring. *The Theory of Rate Processes*. OMcGraw-Hill, New York, 1941.
- [67] G. D. Yarnold and B. J. Mason. The angle of contact between water and wax. *Proc. Phys. Soc. B*, 62:125–128, 1949.
- [68] L. S. Puah, R. Sedev, D. Fornasiero, J. Ralston, and T. D. Blake. Influence of surface charge on wetting kinetics. *Langmuir*, 26:17218–17224, 2010.
- [69] D. Duivivier, T. D. Blake, and J. De Coninck. Towards a predictive theory of wetting dynamics. *Langmuir*, 29:10132–10140, 2013.
- [70] A. Oron, S. H. Davis, and S. G. Bankoff. Long-scale evolution of thin liquid films. *Rev. Modern Phys.*, 69:931, 1997.

- [71] Lord Rayleigh. On the theory of surface forces. *London Phil. Mag.*, 30(185), October 1890.
- [72] S. Tomotika. On the stability of a cylindrical thread of a viscous liquid surrounded by another viscous fluid. *Proc. R. Soc. London Ser. A.*, 150:322, 1935.
- [73] J. Eggers. Nonlinear dynamics and breakup of free-surface flows. *Rev. Mod. Phys.*, 69:865, 1997.
- [74] S. Limpanuphap and B. Derby. Manufacture of biomaterials by a novel printing process. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2002.
- [75] O. A. Basaran. Small-scale free surface flows with breakup: Drop formation and emerging applications. *AIChE J.*, 2004.
- [76] A. Castrejón-Pita, J. Castrejón-Pita, and I. Hutchings. Breakup of liquid filaments. *Physical Rev. Lett.*, 2012.
- [77] S. H. Davis. Moving contact lines and rivulet instabilities. Part I: The static rivulet. *J. Fluid Mech.*, 98:225, 1980.
- [78] F. Brochard-Wyart and C. Redon. Dynamics of liquid rim instabilities. *Langmuir*, 8:2324, 1992.
- [79] L. Yang and G. M. Homsy. Capillary instabilities of liquid films inside a wedge. *Phys. Fluids*, 19:044101, 2007.
- [80] M. S. McCallum, M. J. Miksis P. W. Voorhees, S. H. Davis, and H. Wong. Capillary instabilities in solid thin films: Lines. *J. Applied Physics*, 79:7604, 1996.
- [81] J. Diez, A. G. González, and L. Kondic. On the breakup of fluid rivulets. *Phys. Fluids*, 21:082105, 2009.
- [82] J. Diez, A. G. González, and L. Kondic. Instability of a transverse liquid rivulet on an inclined plane. *Phys. Fluids*, 24:032104, 2012.

- [83] Trung Dac Nguyen, Miguel Fuentes-Cabrera, Jason D. Fowlkes, Javier A. Diez, Alejandro G. González, Lou Kondic, and Philip D. Rack. Competition between collapse and breakup in nanometer-sized thin rings using molecular dynamics and continuum modeling. *Langmuir*, 28(39):13960–13967, 2012. PMID: 22957759.
- [84] A. G. González, J. Diez, R. Gratton, and J. Gomba. Rupture of a fluid strip under partial wetting conditions. *Europhys. Lett.*, 77:44001, 2007.
- [85] H. A. Stone, B. J. Bentley, and L. G. Leal. An experimental study of transient effects in the breakup of viscous drops. *J. Fluid Mech.*, 173:131, 1986.
- [86] I. Cuellar, P. D. Ravazzoli, J. A. Diez, and A. G. González. Drop pattern resulting from the breakup of a bidimensional grid of liquid filaments. *Phys. Fluids*, 29:171, 2017.
- [87] G. Ghigliotti, C. Zhou, and J. Feng. Simulations of the breakup of liquid filaments on partially wetting solid substrate. *Physics of Fluids*, 2013.
- [88] J. H. Snoeijer, E. Rio, N. Le Grand, and L. Limat. Self-similar flow and contact line geometry at the rear of cornered drops. *Phys. Fluids*, 17:072101, 2005.
- [89] Y. Zhang, S. D. Oberdick, E. R. Swanson, S. L. Anna, and S. Garoff. Gravity driven current during the coalescence of two sessile drops. *Phys. Fluids*, 27:022101, 2015.
- [90] P. D. Ravazzoli, A. G. González, and J. A. Diez. Drops with non-circular footprints. *Phys. Fluids*, 28:042104421, 2016.
- [91] F. Milinazzo and M. Shinbrot. A numerical study of a drop on a vertical wall. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1988.
- [92] P. Dimitrakopoulos and J. J. L. Higdon. On the gravitational displacement of three-dimensional fluid droplets from inclined solid surfaces. *Journal of Fluid Mechanics*, 395:181–209, 1999.

- [93] A. I. ElSherbini and A. M. Jacobi. Liquid drops on vertical and inclined surfaces i. An experimental study of drop geometry. *J. Colloid. Interface Sci.*, 273:556–565, 2004.
- [94] S. R. Annapragada, J. Y. Murthy, and S. V. Garimella. Prediction of droplet dynamics on an incline. *Int. J. Heat and Mass Transf.*, 55:1466–1474, 2012.
- [95] R.A Brown, F.M Orr, and L.E Scriven. Static drop on an inclined plate: Analysis by the finite element method. *Journal of Colloid and Interface Science*, 73(1):76 – 87, 1980.
- [96] Y Rotenberg, L Boruvka, and A.W Neumann. The shape of nonaxisymmetric drops on inclined planar surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 102(2):424 – 434, 1984.
- [97] C. Korte and A. M. Jacobi. Condensate retention effects on the performance of plain-fin-and-tube heat exchangers: Retention data and modeling. *Journal Heat Transfer*, 2001.
- [98] C.W. Extrand and Y. Kumagai. An experimental study of contact angle hysteresis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 191(2):378 – 383, 1997.
- [99] A. I. ElSherbini. *Modeling Condensate Drops Retained on the Air-Side of heat Exchangers*. PhD thesis, Univeristy of Illinois at Urbana Champaign, 2003.
- [100] E. Wolfram and R. Faust. Wetting, spreading and adhesion. *Academic Press New York*, 1978.
- [101] C. Extrand and A.N. Gent. Retention of liquid drops by solid surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1990.
- [102] C. Extrand and Y. Kumagai. Liquid drops on an inclined plane: The relation between contact angles, drop shape, and retentive force. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1995.

- [103] Alex C.M. Kuo. Basilone product information, polydimethylsiloxane. *Polymer Data Handbook*, 1:411–435, 1999.
- [104] Gelset. Silicone fluids: Stable inert media. *Supplement to the Gelest Catalog, Silicon, Germanium y Tin Compounds, Metal Alkoxides and Metal Diketonates*, 1:27, 1998.
- [105] P. L.7 Du Noüy. An interfacial tensiometer for universal use. *The Journal of General Physiology*, 5:625–631, 1925.
- [106] C. Huh and S.G. Mason. A rigorous theory of ring tensiometry. *Colloid and Polymer Science*, 253(7):566–580, 1975.
- [107] William D. Harkins and Hubert F. Jordan. Surface tension by the ring method. *Science*, 72(1855):73–75, 1930.
- [108] H Zuidema and George Waters. Ring method for determination of intrfacial tension. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 13(5):312–313, 1941.
- [109] Petrarch. Silanes and silicones for creative chemists - bulk products. *UTC-United Chemical Technology.inc*, 1:228–241, 2000.
- [110] P.G. Roland, C.M.; Santangelo. Effec of temperature in terminal relaxation of branched polydimethylsiloxane. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 307-310:835–841, 2002.
- [111] C Allain, D Ausserre, and F Rondelez. A new method for contact-angle measurements of sessile drops. *Journal of Colloid and Interface Science*, 107(1):5 – 13, 1985.
- [112] T.-H. Chou, S.-J. Hong, Y.-J. Sheng, and H.-K. Tsao. Drops sitting on a tilted plate: Receding and advancing pinning. *Langmuir*, 28:5158–5166, 2012.
- [113] J. A. White, M. J. Santos, M. A. Rodríguez-Valverde, and S. Velasco. Numerical study of the most stable contact angle of drops on tilted surfaces. *Langmuir*, 31:5326–5332, 2015.

- [114] E. B. Dussan V. On the spreading of liquids on solid surfaces: Static and dynamic contact lines. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 11:317, 1979.
- [115] J. G. Petrov and R. V. Sedev. On the existence of a maximum speed of wetting. *Colloids and Surfaces*, 13:313, 1985.
- [116] M. J. de Ruijter, J. De Coninck, and G. Oshanin. Droplet spreading partial wetting regime revisited. *Langmuir*, 1999.
- [117] A. G. González, J. Diez, J. Gomba, R. Gratton, and L. Kondic. Spreading of a thin two-dimensional strip of fluid on a vertical plane: Experiments and modeling. *Phys. Rev. E*, 70:026309, 2004.
- [118] T. J. R. Hughes and W. K. Liu and T. K. Zimmermann. Lagrangian-Eulerian finite element formulation for incompressible viscous flows. *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.*, 29:329–349, 1981.
- [119] J. Donea, S. Giuliani, and J. P. Halleux. An Arbitrary Lagrangian-Eulerian finite element method for transient dynamic fluid-structure interactions. *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.*, 33:689–723, 1982.
- [120] K. N. Christodoulou and L. E. Scriven. Discretization of free surface flows and other moving boundary problems. *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.*, 99:39–55, 1992.
- [121] C. W. Hirt, A. A. Amsden, and J. L. Cook. An Arbitrary Lagrangian-Eulerian computing method for all flow speed. *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.*, 135:203–216, 1997.
- [122] A. M. Winslow. Numerical solution of the quasilinear poisson equation in a nonuniform triangle mesh. *J. Comput. Phys.*, 1:149–172, 1966.
- [123] P. M. Knupp. Winslow smoothing on two-dimensional unstructured meshes. *Eng. Comput.*, 15:263–268, 1999.

- [124] T. E. Tezduyar. Interface-tracking and interface-capturing techniques for finite element computation of moving boundaries and interfaces. *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.*, 195:2983–3000, 2006.
- [125] B. Krasovitski and A. Marmur. Drops down the hill: Theoretical study of limiting contact angles and the hysteresis range on a tilted plate. *Langmuir*, 21:3881–3885, 2005.
- [126] J. De Coninck, F. Dunlop, and T. Huillet. Contact angles of a drop pinned on an incline. *Phys. Rev. E*, 95:052805, 2017.
- [127] P. D. Ravazzoli, I. Cuellar, A. G. González, and J. A. Diez. Wetting and dewetting processes in the axial retraction of liquid filaments. *Phys. Rev. E*, 95:053111, 2017.
- [128] I. Cuellar, P. D. Ravazzoli, J. A. Diez, and A. G. González. Self-assembly of a drop pattern from a two-dimensional grid of nanometric metallic filaments. *Phys. Rev. E*, 98:043101, 2018.